



TITLE:

物質としての金属表面(第43回物性
若手夏の学校(1998年度),講義ノ
ート)

AUTHOR(S):

田中, 虔一

CITATION:

田中, 虔一. 物質としての金属表面(第43回物性若手夏の学校(1998年度),講義ノート). 物性研究 1998, 71(3): 251-274

ISSUE DATE:

1998-12-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/96504>

RIGHT:

物質としての金属表面

田中 虔一

講義内容

- 1 化学から見た表面再構成
Adsorption Induced Reconstruction
Chemical Reconstruction
Potential Induced Reconstruction
微粒子の晶癖と表面構造
- 2 表面や界面にのみ存在する物質
擬似化合物の生成と配列
化学反応を用いたナノ構造の創成とChemical Fabrication
- 3 表面での化学反応
吸着と脱離、素反応と触媒反応、
反応のアトムプロセス

はじめに

福井謙一教授と共にノーベル化学賞を受賞したRoald Hoffmann 教授の著書 "**Solids and Surfaces**" に表面に関して次のような考え方が述べられている。Hoffmann 教授は表面の専門家ではない。また、ここで述べているHoffmann 教授の考え方は一般的に受け入れられている考え方ではない。しかし、ここで述べているHoffmann 教授の表面に対する考え方は、私がこれまで主張し今回の夏の学校でとりあげた「表面を物質として見る」概念と殆ど同じである。

New materials — inorganic superconductors, conducting organic polymer — exhibiting unusual electric and magnetic properties, promise to shape the technology of the future. Solid state chemistry is important, alive, and growing.

So is surface science. A surface — be it of metal, an ionic or covalent solid, a semiconductor — is a form of matter with its own chemistry. In its structure and reactivity, it will bear resemblance to other forms of matter: bulk, discreted molecules in the gas phase and various aggregated states in solution.-----

Experimental surface science is a meeting ground of chemistry, physics, and engineering.

一方、物理学者であるPauli はバルクと表面の違いを「バルクは神によって創られたが、表面は悪魔が創った」と表現した。当時、既に表面が関与する研究にはEinsteinの光電子、Davisonらの電子回折、Langmuirの吸着や仕事関数等のノーベル物理学賞や化学賞となる研究があったとは言え、表面自身のことについては殆ど分からない時代であった。金属、Si, Ge, C 等、結晶として単離できる元素や化合物は極めて多種類存在する。これらの物質については構造から純度まで決定することは今日ではそれ程困難な作業ではない。従って、我々はこれらの物質については原理的に構造変化や物性を理論的に理解し説明できると考えてきた。しかし、金属、Si, Ge, C等の表面になると状況は全く異なる。物性はもとより構造でさえ普遍性をもって決めることが出来ない系として固体表面は理論の対象とすることが難しい系であると言う意味で「悪魔が造った系」と表現したのであろう。 実際、これまでの表面研究ではバルクの構造や物性研究の延長として、バルクで得られた知識や現象の類似性を採ることで表面現象を理解しようとしてき

た。その結果、表面現象をバルクで確立された概念に対応させた言葉で言い換えるだけで表面を理解できた考えてしまい、現象の本質を見落としたり誤った理解や説明をしてしまうことになる。例えば、「相転移」について言えば、バルクでは温度、圧力等の外部条件による物質の密度や構造変化、即ちケミカルポテンシャルの不連続変化を伴う「一次相転移」と呼ばれる現象と比熱や伝導度の不連続変化のような「2次相転移」と呼ばれる現象がある。この現象を吸着量の変化に伴う吸着分子の表面での配列構造の変化に適用し、表面の「相転移」あるいは「吸着相の相転移」と表現する例をしばしば見るが、これは一次相転移に形式的に対応させた表現である。また、清浄表面が温度により原子配列を変えるような現象に対しても「表面相転移」と呼ぶことがしばしばあるが現象の本質は見てこない。

表面現象にたいするこのような説明で表面を本当に理解できるのだろうか？

本講義に述べるように、吸着分子や原子の配列構造と思っている表面構造が表面に生成する特異な化合物の配列であったとしたら相転移との単純な対応は余り意味がないことになる。また、大きな結晶の清浄表面の構造が変化する現象が晶癖のような結晶の形が変化する現象の初期過程であったとしたらこの現象は相転移ではないことになる。

今回の夏の学校では表面現象をこれまでと異なる視点で考え議論したいと考えている。

1 化学から見た表面再構成

表面を理解することが困難であることの原因を考えると、結晶や分子であれば純度の高い物質や結晶が得られれば回折像やスペクトルを測定することによって原子レベルで正しい構造を推測でき、それを基本として物性を理解し説明できるが、表面ではバルクでは当たり前とされてきたこの前提が必ずしも自明ではない。即ち、バルクはマクロの観測からミクロを正しく推論出来る系であるのに対し、表面はこのことが成り立たない系でありミクロからマクロを考えなければならない系であるとも言える。このことこそがPauliをして表面を「悪魔が創った系」と言わせた原因でもあろう。

20世紀の末になり走査型トンネル電子顕微鏡(STM)が開発されたことによって、我々は個々の原子(ミクロ)から表面(マクロ)を理解することが可能になり、表面の特徴や現象の本質を考えることが可能になり、「悪魔が創った系」と言われてきた固体表面に個々の原子或いは分子が神秘的に振る舞う「神が造った系」を見るようになった。例えば、回折や分光のような手法では原理的に検出できなかった少数の原子による現象や構造変化、あるいは少数の特異点に起因する現象をアトムレベルのプロセスとして理解することで初めて表面の神秘を知ることになる。

金属の表面を中心に解説するので、先ずバルクとしての金属の構造を表1にまとめて示した。hexとfccの構造(図1)は共にclose-packed構造であり、hexとfcc構造の違いは図1に示すように(AB/AB)の繰り返し構造と(ABC/ABC)の繰り返しの違いである。


このような2種類のstackingが表面ではどのような現象として現れるかを見ることにする。バルクでのhexとfcc構造の違いは図1に示すように最密原子配列の層が(AB/AB)の繰り返し構造をとるか(ABC/ABC)の繰り返し構造をとるかの違いであることは既に述べた。従ってfcc金属の(111)表面にはfccの構造を造るために本来原子が乗るfcc-サイトと、バルク構造では原子が乗らないはずのhcp-サイトの2種類のサイトが存在する。従って、(111)表面に吸着したり析出したりする分子や原子はfcc-サイトを選ぶかhcp-サイトを選ぶかによってエネルギー的に差異が生じるし吸着分子や原子の電子状態も異なる。

表1 The Crystal Structures of metals at room temperature.

[illegible]

4f metals

Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Y Lu

 bcc

○ hex.

☐ fcc

hex & fcc

このように表面には僅かなエネルギー差のあるサイトが共存することが可能なことが、清浄表面の構造変化、テラスで成長する島のエッジの形態変化、さらに配列構造の必然的な乱れ、等の表面に特異的な現象の原因となる。

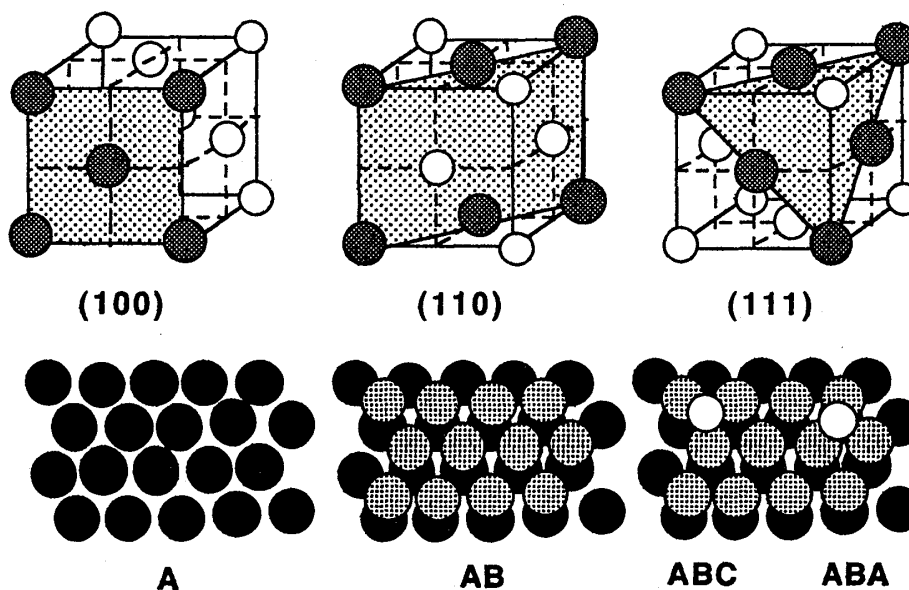


図1 fcc金属の低指数面の原子配列及びfcc(111)表面のfcc-サイトとhcp-サイト

次にサイトによって吸着分子の電子状態が異なることを吸着分子のSTM像の違いとして見える例を図

2 に示す。低温でPt(111)表面に吸着したベンゼンのSTM像を見ると吸着サイトの違いによって3種類の像が見える (1)。Rh(111)表面にCOとベンゼンを共吸着させ、初めて分子のSTMを見ることに成功した実験 (2) では3回対称のベンゼンのみが見えることからCOの吸着を含めて最も有利な吸着状態が一つ選ばれたことになる。

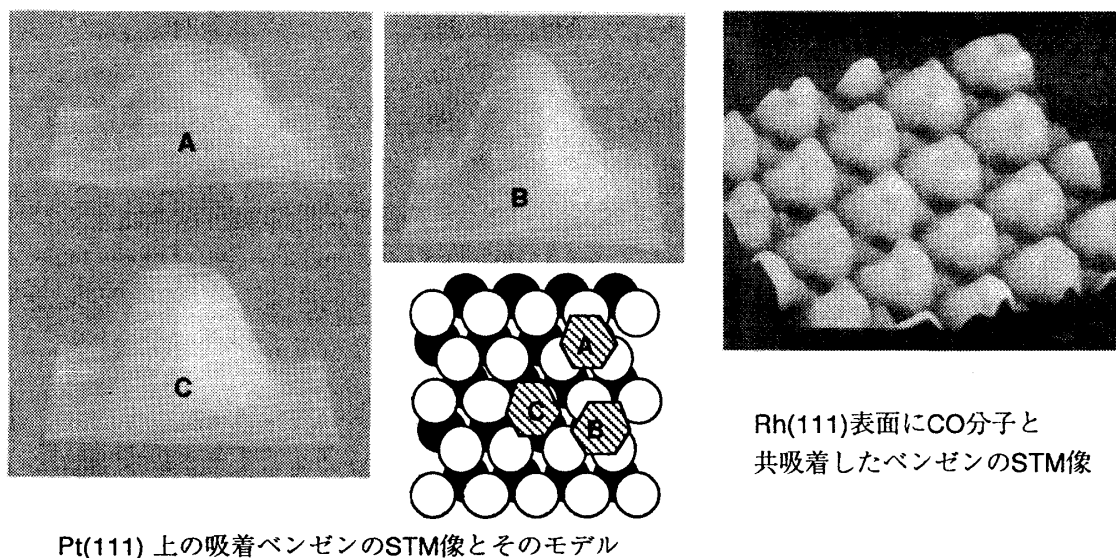


図 2 吸着分子の電子状態は吸着サイトで変化する。

また、分子の代わりにPt原子をテラス上に蒸着すると基板の表面で優先されるプロセスが温度によって変わるために種々の形の島が成長する (3)。

200 Kの基板上に蒸着すると過飽和状態のPt原子から拡散律速的に島は成長し、図 3 (a)に見るように島は樹枝状となる。温度が高くなると拡散律速から成長律速となるので、島の形状は速度支配で進行する場合とエネルギー支配で進行する場合で違ってくる。425 Kでは図 3 (b)に見る様な三角形の島が生成してくるが、450 - 470 K では図 3 (c)に示したような六角形の島になり、さらに温度が550 K になると図 3 (d)に見るように逆の三角形形状の島が生成するようになる。十分高温の710 K になると再び六角形状の島が生成するようになる。

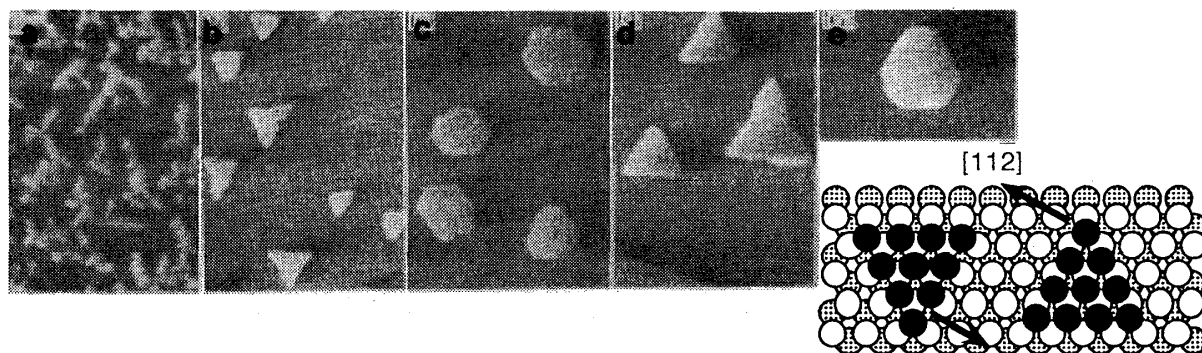


図 3 Pt(111)表面にエピタクシャル成長するPtの島の形状の温度による変化。 [112]

(a) 200 K, $280 \times 400 \text{ \AA}^2$, (b) 400 K, $1300 \times 1900 \text{ \AA}^2$, (c) 455 K, $770 \times 1100 \text{ \AA}^2$, (d) 640 K, $2300 \times 3300 \text{ \AA}^2$, (e) 710 K、及び(b)及び(d)の島のモデル

このような現象をどのように解釈するかは必ずしも簡単ではない。700 Kでの形状は熱平衡の形状のエ

エネルギー支配の島成長であると出来るが、その途中の形状は速度支配であり結晶成長での晶癖と同じ現象であると理解できる。図 3 (b)と図 3 (d)の三角形の島はエッジ構造に違いがある。エッジ構造により成長速度が違うとすると島の形状は速度支配となるがエネルギー差があると考えれば島の形状は安定性支配となる。実際の成長過程でのエッジの安定性を比較することで成長速度支配であることが分かる。

殆どの金属は表面に垂直方向の第一層と第二層の格子定数は縮んでおりその影響は数層に及ぶが、表面に平行方向の格子定数は余り変わらない。しかし、AuやPt等の金属では表面原子の格子定数が縮んでおり、例えばAu(111)表面の格子定数は約4%も縮んでいることが知られている(4)。その結果、Au(111)やPt(111)の表面原子は本来のfccサイトの位置から次第にずれて2層目の原子のOn-top-サイトの上からhcp-サイトの上にも原子が並ぶ特異な表面原子の配列構造の変化が起きる。このような表面構造の変化にはエネルギー障壁があるので真空中では加熱することが必要であり、熱力学的に安定な構造への変化は不可逆変化である。一方、Au(111)表面をイオンを含む水溶液中で負の電位にすると真空中で加熱した表面と殆ど同じ表面構造の変化が起きる(5)。興味深いことに、電位により誘起される表面構造の変化は電位に対し可逆的である。図 4 はAu(111)表面の再構成のモデルとこのような表面をSTMで見たときのherring bone 構造と呼ばれている表面である。暗く見える線状のうちの狭い領域がhexサイトにAu原子原子が存在する領域でありモデルでA領域に相当する。

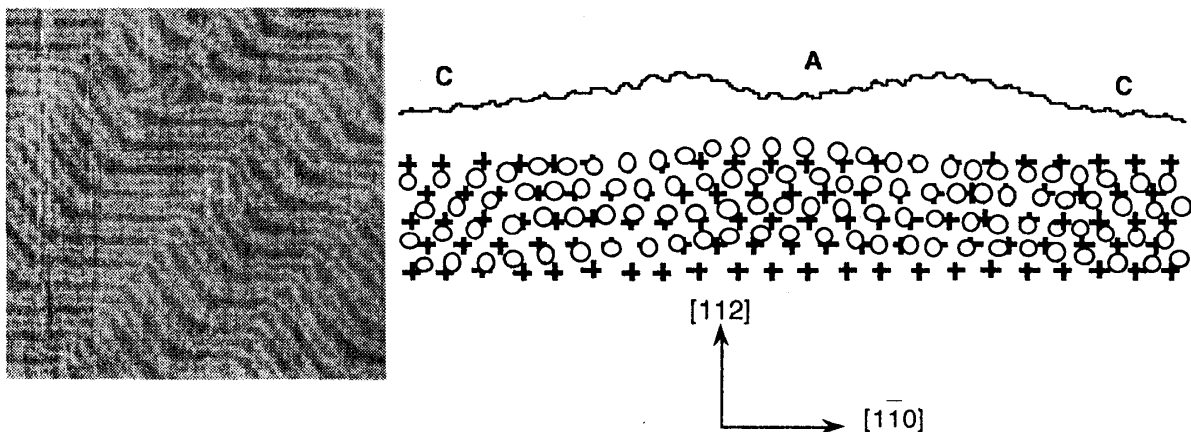


図 4 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ Au(111) 表面構造とそのSTM像

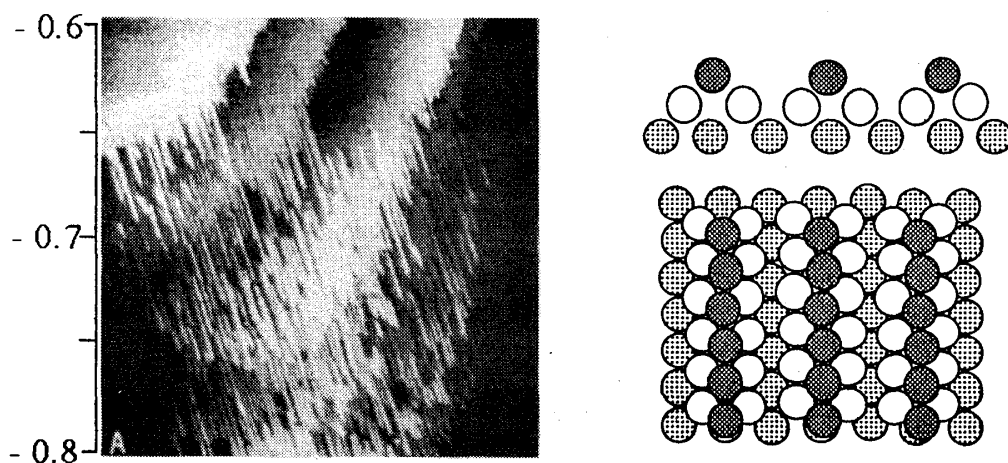


図 5 電位を-0.6 から-0.8 V(SCE)まで掃引した際のAu(111)表面のin-situ STM

即ち、Au(111)単結晶を電解質溶液に入れ負電位(SCE)にすると、表面のAuの格子定数が約4%縮み図4に示すherring bone (杉綾)構造に変化するが正電位(SCE)にすると(1x1)構造に戻る。Au(110)表面もAu(111)と同様に負電位にすると表面のAuの格子定数が縮み表面原子の配列はエネルギー的に有利なhex.構造になる。Au(110)表面が電位を変えることにより変化する過程をin situ STMで見ると、最終構造は(1x2)のmissing row 構造と同一であるが電位誘起の(1x2)表面は図5の生成機構から分かるようにadded row 構造である(6)。このことは電位下で成長する微粒子の生成機構と晶癖を考える起点となる。

Au(111), Au(100), Au(110)表面が溶液中で再構成される電位を比較すると、3つの結晶面は殆ど同じ電位で再構成することが分かる。それに対し(1x1)表面に戻る電位には履歴があり、表面の原子密度が高い面ほど戻りにくいことが分かる。

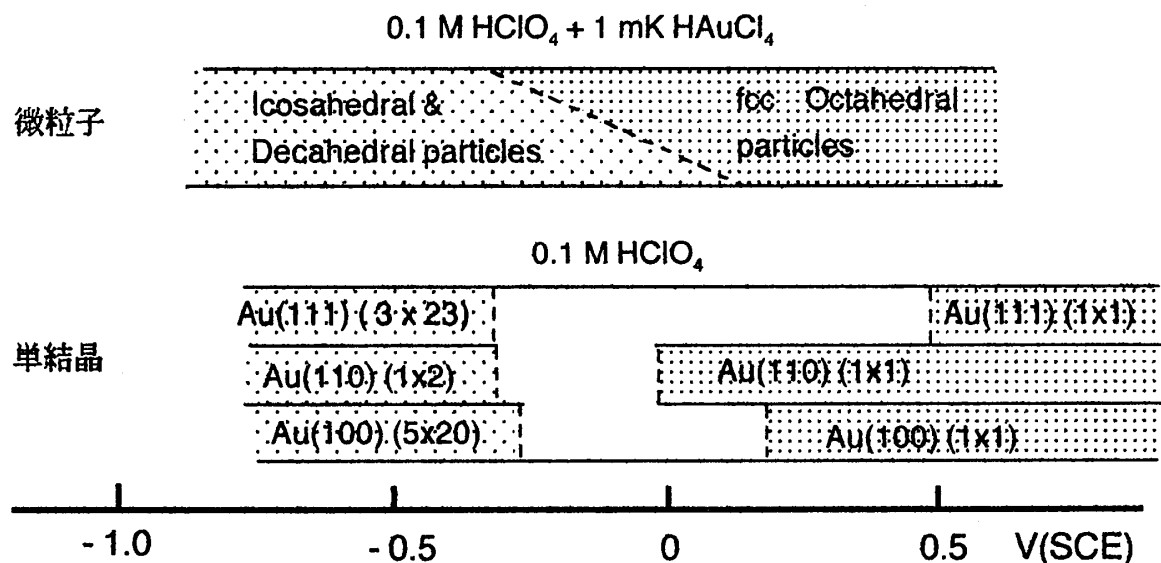


図6 Au表面の電位に誘起される表面再構成と電位に依存する微粒子の晶癖

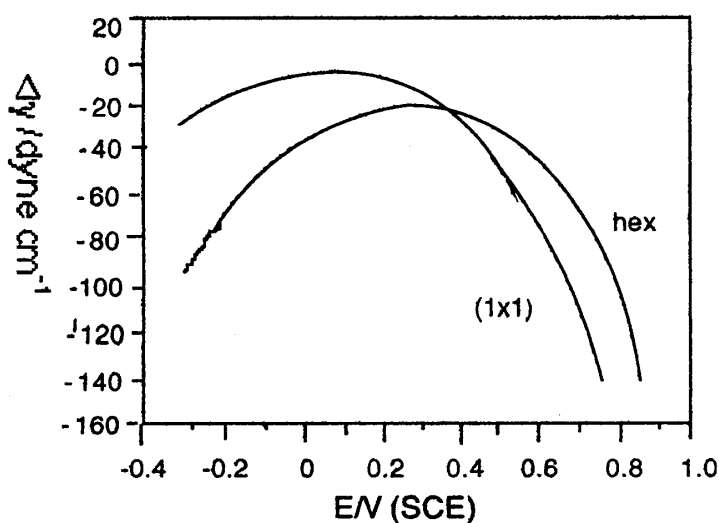


図7 過塩素酸溶液中でのhex構造と(1x1)構造のAu(100)表面の表面張力の電位による変化

Au単結晶を電解質溶液中で負電位にすると表面再構成が起きる理由は自明ではないが、Au単結晶の電位を負にすると溶液とAuの界面では溶液中の正イオンが配向しAu表面に負電荷を誘起する。即ち、表面の電子密度が高くなるので、過剰な負電荷をcompensateしようとして表面の原子密度が高くなる現象が格子定数が縮むと言う現象であるといえる。図7の表面張力の変化からこのことは言える。固体表面のsurface stress (σ)は表面自由エネルギー(γ)とstrain (ϵ)による表面自由エネルギーの和である、 $\gamma + d\gamma/d\epsilon = \sigma$ 、とすると、表面自由エネルギーの変化($\Delta\gamma$)はsurface stressの変化($\Delta\sigma$)に比例する。表面の電荷によってsurface stressは変化するので表面自由エネルギーが変化し、負電位ではhex構造の表面がエネルギー的に有利になる(7)。これまでに述べてきたpotential induced reconstructionのdriving forceが表面の電子密度の変化による表面自由エネルギーの変化であるとする、一定の電位が掛かっている電極上で金属微粒子が成長する場合には電荷によって誘起されるstressを含めてエネルギー的に最も有利な構造をとりながら微粒子は成長すると期待されるので電位下での金の微粒子の成長は大変興味深い。

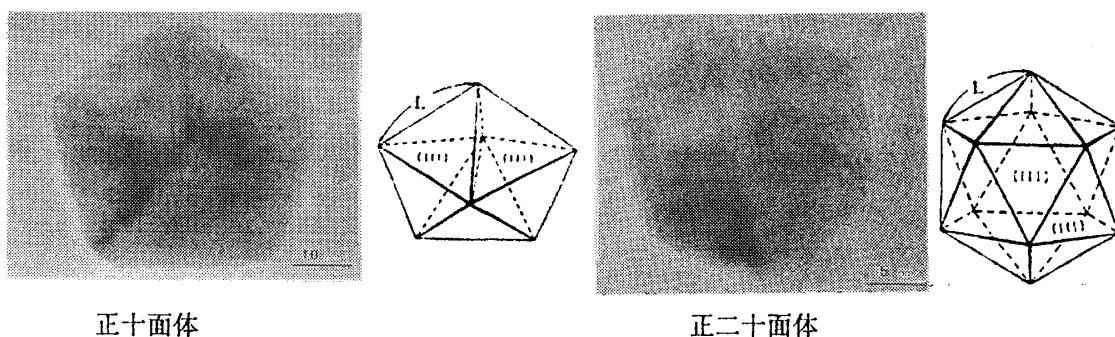


図8 負電位に保った電極表面に生成するAuの多重双晶粒子

一定の電位に保った電極上に生成するAu微粒子を電子顕微鏡(TEM)で調べると、Au単結晶表面が再構成する電位では殆どの粒子が図8に示したような正十面体、正二十面体の多重双晶粒子になるのに対し、単結晶表面が(111)構造になる電位では八面体のfcc単結晶構造のAu微粒子が生成してくる(8)。

Pt(111)表面に成長するPtの島の形状が温度によって異なる(図3)のは成長におけるエッジの成長速度による現象であることを述べた。結晶成長でも晶癖は殆ど成長速度の遅い不活性な結晶面が発達するとして説明できる。その意味で、ここで述べた電位に依存するAu粒子の晶癖はエネルギーに支配された珍しい現象であると言える。即ち、電位で誘起される構造変化はエネルギー的に有利な表面構造の形成であり熱力学的な現象であることを考えると、電位下で成長する微粒子の晶癖は表面エネルギーをできるだけ低く保つように原子を配列し成長した結果であると言える。

多重双晶粒子の内部構造を一個の粒子について直接決定した例は未だないが、表面原子の格子定数が電荷によって縮むとすると、粒径が小さい場合は表面エネルギーが最も低くなるような最密充填配列が全ての結晶軸方向で可能になる。即ち、粒子サイズが小さいと全エネルギーは表面エネルギーに左右されるので粒子内部の格子歪みエネルギーを補っても多重双晶粒子の成長の方が有利になるものと言える。表面の電子密度の増加によって表面原子の格子定数が縮むとすると、この現象はAuに特有な現象ではなく多くの金属で普遍的に起きる現象であろうと推論される。しかし、清浄表面の再構成はAu, Pt等の限られた金属でのみ知られているだけであり、電位で誘起される表面構造の変化もAu以外の金属では知られていない。しかし、負電位で多重双晶粒子が生成する現象はAuを含む多くのfcc金属について普遍的に起きる現象であることが分かり(9)、全ての金属について電子密度の増大は表面原子の格子定数を縮める普遍的な効果をもたらすと推論される。

溶液中の金属イオンが析出する平衡電位、 $M^{n+} + e \rightleftharpoons M^{(n-1)+}$ 、は熱力学的に決まるが、金属表面に別の金属が析出する場合は基盤金属との組み合わせによって平衡電位より正で金属が析出するUnder Potential Deposition (UPD)とよばれる現象が起きることが知られている。この現象は、自身の表面への析出より別の金属表面で析出しやすいことを意味しており、このような金属の組み合わせは真空蒸着ではモノレーヤーの蒸着膜が生成することが多い。特にAu表面に Cu^{2+} イオンがUPD析出する現象はよく調べられており関連する現象と比べることができるので興味深い。図9はAu(111)表面に Cu^{2+} がUPD析出する際の電圧電流スペクトルである。二つの電流ピークは何れも Cu^{2+} がバルク析出する平衡電位より正の電位で起きる Cu^{2+} イオンのUPD析出に伴う電流である。最初のピークは Cu^{2+} イオンが Cu^+ イオンとしてUPD析出することに対応し、2/3-monolayer析出して $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30$ 構造を完成する。次のピークは Cu^0 の析出でありmonolayer析出し (1×1) 構造の表面を完成することが分かっている(10)。

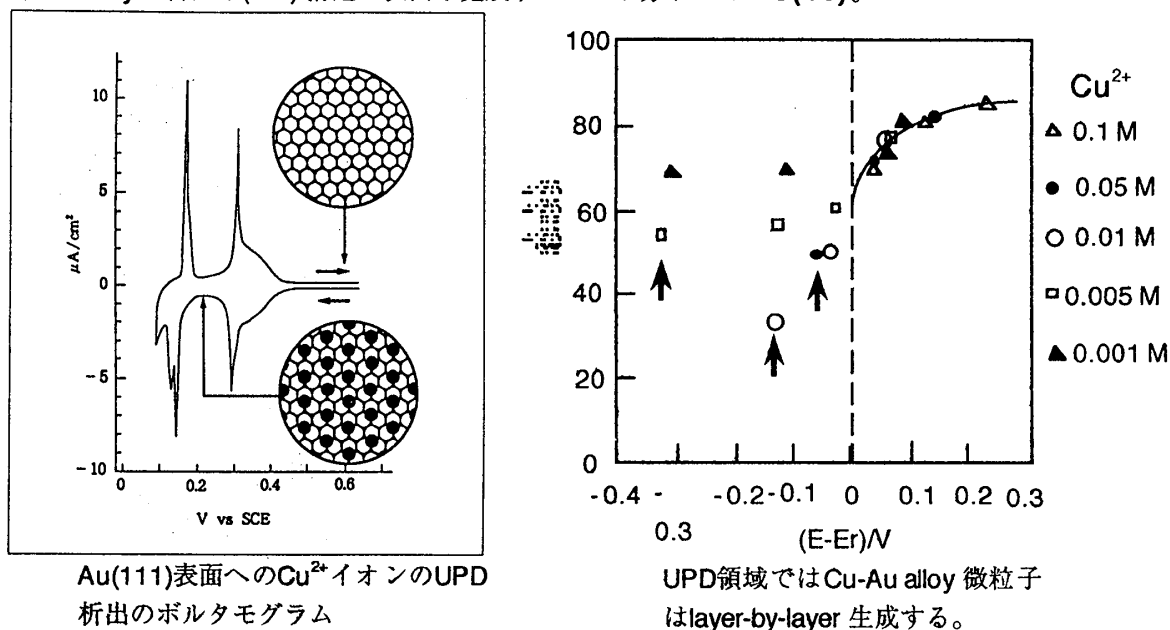


図9 Au(111)表面への Cu^{2+} イオンのUPD析出に伴うボルタモグラムと各電位で生成するCu-Au合金微粒子の組成。

Au表面への Cu^{2+} イオンのUPD析出は熱力学的な現象であるので、先に示したPt(111)表面でのPtのエピタキシャル成長で見た島の形状のような速度支配の現象とは異なる。AuイオンとCuイオンが共存する溶液から Cu^{2+} イオンのUPD電位で電極表面に微粒子を析出させる場合はAuの析出に対してはOPDになる。従ってAuが析出すると初めてその上にCuがUPD析出できることになるので、Auの上にCuがUPD析出するlayer-by-layer機構でCu-Au合金微粒子は成長すると予想される。実際このような条件で合金微粒子を作ると、2/3 monolayerのUPD析出する電位で微粒子を作るとその組成はCu 33%となり、monolayerのUPD析出する電位で微粒子を作るとCu 50%組成のAu-Cu合金微粒子が生成する。このような合金微粒子の成長は図13に示すようにlayer-by-layer成長するGa-Asの成長機構と同様で、CuやAsはそれぞれAuやGaの層成長を助けるSurfactantとして機能していることが分かる。さらに興味深い現象は、 Cu^+ イオンが2/3-monolayer UPD析出する電位で生成してくる合金微粒子は多重双晶になることである(11)。即ち、成長する微粒子のAu表面に Cu^+ がUPD析出する電位ではAuの表面の電子密度が高くなり負電位でのAuの成長と同様にAuの格子定数が縮むためと考えられる。

種々の表面現象が「速度支配」であるのか「エネルギー支配」であるのかを正しく理解することは今後のアトムテクノロジーを推進する基本として最も重要である。

2 表面や界面にのみ存在する物質

Si に代表されるような共有結合性の固体を切断した際に想定される(1x1)構造の表面は不飽和結合が規則的に存在するエネルギー的に不安定な表面である。従って速度的な条件が満たされれば、より安定な構造へと再構成が起きる。共有結合の固体に比べ清浄な金属表面の多くは(1x1)構造が安定である。しかし、安定な清浄表面に分子や原子が吸着すると(1x1)構造は必ずしもエネルギー的に最も安定な表面構造でなくなるので、表面原子は安定な配列構造を完成させるために平衡位置を少し変えることになる。このような吸着に誘起される表面の構造変化は原理的に可逆的であるはずである。表面現象や構造の変化にたいするこれまでの理解や説明は殆ど全て「吸着」の概念に縛られている。しかし「表面の変化する過程」が原子レベルで見えるようになり、従来の吸着の概念とは本質的に異なる表面プロセスが起きる場合のあることが明らかになってきた。しかし、表面の研究者の多くは未だにこの新しい現象を正しく理解せず「吸着」の概念で説明しようと持って回った言い方をしているので、本講義ではこの問題を問い直してみたい。

これまでの吸着の概念では、水素の吸着は H_2 分子が表面で解離し水素原子となって表面の最適なサイトに安定化すると説明されてきた。実際、清浄なNi(110)表面を220 K以下の低温で水素(H_2)に触れさせると、吸着水素量が増すにしたがってLEED像は図10(a)に示すような変化をし、被覆率が1.5 ($\theta_H = 1.5$)で図のモデルのような表面構造 p(1x2)構造が完成する(12)。この現象は従来の吸着の概念にあう典型的なAdsorption Induced Reconstructionであり、表面のNi原子は水素の吸着に伴って本来の平衡位置から少し移動し、バルクから想定される(1x1)表面構造とは異なる(1x2)の周期構造を形成する現象である。予想されるようにこの変化は可逆変化である。これに対し室温でNi(110)表面に水素を吸着させるとLEED像はストリーク状の(1x2)構造を示し、この構造変化は不可逆であることが知られている。吸着温度によるこのような差異は何を意味しているのだろうか？

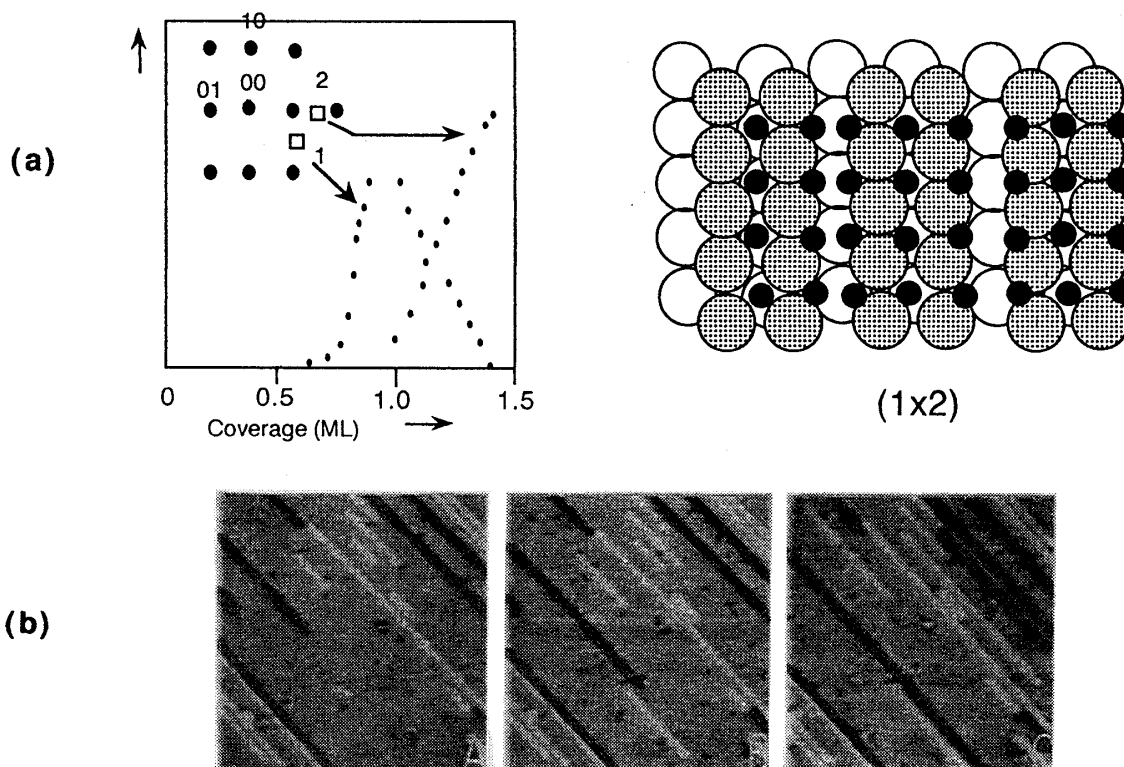


図10 (a) 水素吸着に伴うNi(110)表面のLEED像の強度変化とp(1x2)構造のモデル (220 K 以下)。

(b) 室温でNi(110)表面に水素を吸着させた際の表面構造 (3秒間隔) の変化。黒い線はNi原子の抜けた原子列で明るい線は(Ni-H)疑似一次元化合物。

Ni(110)表面の変化をin-situ STMで調べてみると、室温で水素に触れたNi(110)表面ではNi原子が図10(b)に見るようにステップやテラスから抜け出て新しい化合物が $[1\bar{1}0]$ 方向に沿って一次元的な成長をする(13)。このような変化は水素がなければ起きないので、Ni原子が水素と反応し疑似一次元化合物である(Ni-H)鎖が $[1\bar{1}0]$ 方向に成長したものと推測される。このような物質を「疑似化合物」と呼ぶ理由は、(Ni-H)鎖はNi(110)表面との相互作用によってあたかも化合物のように一定の組成と構造を持つ物質であるが表面にしか存在しない物質であるからである。一次元疑似化合物の密度が増え、これらの一次元化合物はテラス上に特定の配列構造を作る。Ni(110)表面の(Ni-H)鎖の場合は(Ni-H)鎖の密度が低い段階から局所的に(1x2)構造に配列するために、このような表面は $[1\bar{1}0]$ 方向には規則性があるが $[001]$ 方向には広い範囲の規則性が得られずLEED像はストリーク状の(1x2)となる。この様な疑似化合物の配列は図10(a)に示した220 K以下で見られる「吸着に伴う表面原子の再配列」とは本質的に異なる。即ち、室温での水素の吸着に伴う表面変化はこれまでの「吸着」の概念では理解できず、「疑似化合物の生成とその配列」と言う新しい概念の導入によって正しく理解できるようになった。また、酸素をNi(110)表面に触れさせると一次元疑似化合物(-Ni-O-)鎖が $[001]$ 方向に成長するが、(-Ni-O-)鎖の密度が低いと図11に示すように(3x1)構造で配列しするが(-Ni-O-)鎖の密度が高くなると(2x1)配列構造になる。Ni(110)表面と同様にCu(110)やAg(110)表面も酸素に触れさせると $[001]$ 方向に一次元疑似化合物が成長し配列する。興味深いことはこれらの一次元鎖の配列構造は金属によって異なることである。

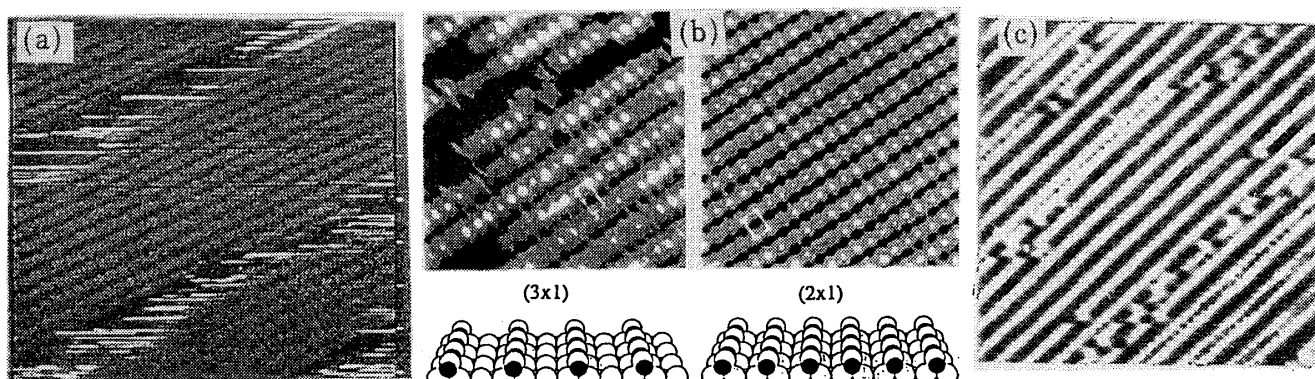


図11 (a) (1x2)Cu(110)-O, (b) (3x1) & (2x1)Ni(110)-O, (c) (nx1)Ag(110)-Oの配列構造。

ここで(-Ni-H)鎖は $[1\bar{1}0]$ 方向に成長するのにに対し(-Ni-O)鎖はこれに直交する $[001]$ 方向に成長することである。このことを考えると、(-Ni-H)鎖と(-Ni-O)鎖が共存するNi(110)表面は大変興味深い。実験的にはsticking probabilityの違い等を考え、酸素を前吸着させ(-Ni-O)を一定の構造に配列させたNi(110)表面に水素を吸着させる。

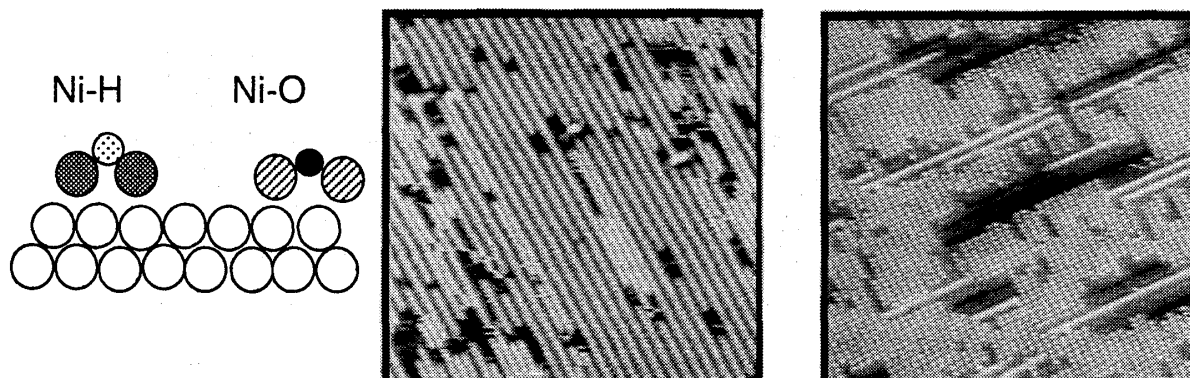


図12 (3x1)配列構造の(-Ni-O)は(-Ni-H)鎖の生成によって(2x1)配列に圧縮される

p(3x1)Ni(110)-O 表面に H_2 を触れさせると、図12に見るように(-Ni-O)鎖と直交する $[1\bar{1}0]$ 方向に(-Ni-H)鎖が成長し(3x1)構造の(-Ni-O)鎖を(2x1)構造に圧縮する(14)。吸着熱を比較するとNi(110)上の H_2 吸着熱は90 kJ/molであるのに対し O_2 の吸着熱は475 - 498 kJ/molで酸素の吸着熱の方が圧倒的に大きい。従って、 H_2 の吸着が吸着酸素の構造を圧縮するよう見えるこの現象は酸素原子と水素原子の競争吸着ではなく擬似化合物(-Ni-H)と(-Ni-O)の競争吸着であり表面との相互作用の強さを反映する現象である。

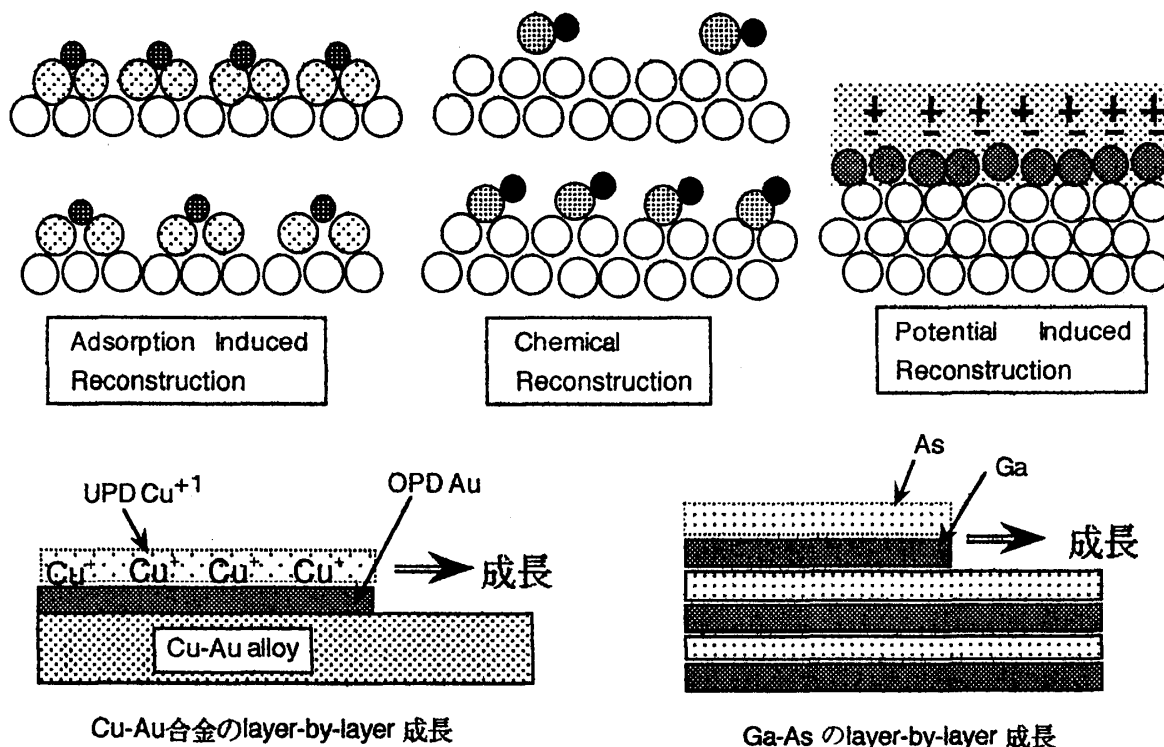


図13 Surface Reconstructionの機構とlayer-by-layer 成長の機構

従来の吸着の概念でこのような金属表面のReconstructionを説明しようとする大変難しいが擬似化合物の生成と配列の概念を導入すれば直ちに理解できる。このようなことから表面の変化を注意深く見ると、金属表面のReconstructionとして図13にイラストで示した全く異なる三つの機構が考えられる。吸着によって起きる表面変化がAdsorption Induced ReconstructionであるかChemical Reconstructionであるかは当然のことながら金属の種類、吸着分子或いは原子の種類、結晶面、温度による。重要なことは、我々が起きる現象をAdsorption Induced ReconstructionであるかChemical Reconstructionであるかを識別することによって初めて新物質や新表面を設計し創成できると言うことである。さらにアトムレベルで表面現象が理解できると、微粒子の成長機構や微粒子の晶癖にも新しい概念を展開できるようになる。実際、微粒子の晶癖から一歩進めるとCu-Au合金微粒子のlayer-by-layer生成が可能になる。即ち、Au表面へUPD析出する Cu^{2+} イオンは見方を変えるとGa-Asのエピタキシャル成長におけるAsの役割と同じであり、一種のSurfactantとして機能しlayer-by-layer成長となる。新しい概念「擬似化合物の生成と配列」を受け入れると、これまでの「吸着」の概念では考えられなかった新規な化合物の合成や新規な表面の創成等が可能になり、新しい表面研究の展開が期待できる。

変化した最終構造だけで議論をせず表面が変化するプロセスにまで目を向けると従来の「吸着の概念」からは想像できない多くの現象が見えてくる。特に擬似化合物の存在は予想できない特異な構造、物性、反応性を示す表面の創成を期待させる。また、分子、原子、擬似化合物等の相互作用や誘起される基盤の格子歪みはドメインバウンダリー密度、基盤原子の回転やmissing等を左右する重要な問題になる。

1) $O_2/Cu(100)$

面心立方体 (fcc) 金属の(100)面は図1から分かるように原子は碁盤の目のような4回対象の構造になっている。多くのfcc金属で(100)面に吸着したO原子は4個の金属原子に囲まれたサトに吸着することが示されてきた。しかし、Cu(100)表面に酸素が吸着した場合の表面構造の変化は他の金属と異なり、吸着の初期に $(1/2, 1/2)$ スポットが4つに割れた弱いスポットがLEED像に現れることが30年以上も前に報告された(15)。酸素の被覆率が0.3以上になると $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45$ の構造を示すLEED像が現れるのでこのスポットを $c(2 \times 2)$ -O構造と勘違いしている人もいるが、この構造は $c(2 \times 2)$ -O構造からCu原子が規則的にmissingした構造であることが確定している。しかし、four-spotsの回折パターンを与えるCu(100)表面については過去三十年に種々の実験手法を投入して調べられた(16,18)がどのような構造なのかははっきりしなかった。最近、STMの実験によってようやく我々はこの謎の表面を解明することが出来た(17)。

Cu(100)表面に吸着した酸素原子は確かに図14(a)に見る4個のCu原子に囲まれたfourfold hollow-siteで安定化し数個の酸素原子で $c(2 \times 2)$ -O構造を作るが大きな $c(2 \times 2)$ -Oドメインには成長しない。その結果、酸素の被覆率が高くなるとナノサイズの $c(2 \times 2)$ -Oドメインが無秩序に集まりドメインバウンダリーの密度の非常に高い表面が形成される。図14(b)は初期段階のSTM像であり、酸素が吸着した場所は暗くなり清浄な表面領域の原子は明るい点として見えている。吸着量が増すと図14(c)に見るようなzig-zag構造のSTM像を与えるようになるが、図で明るく見えるzig-zag構造は小さな $c(2 \times 2)$ -Oの位相境界線である。

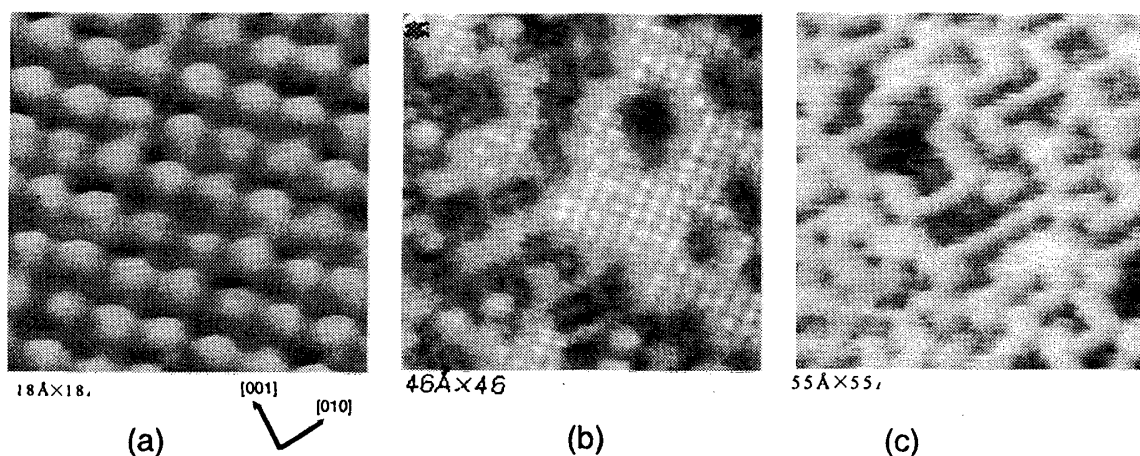


図14 (a) Cu(100)表面のSTM像

(b) 吸着の初期過程。明るいスポットCu原子。

(c) ナノメートルサイズの $c(2 \times 2)$ -Oドメインの境界線が明るく見える。

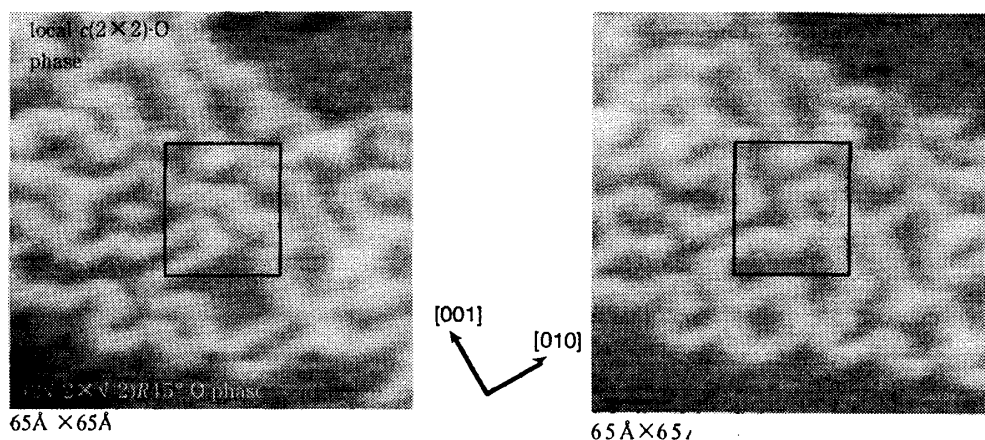


図15 O原子の移動でナノメートルサイズの $c(2 \times 2)$ -Oの境界線は時間と共に動く

この明るいzig-zag 線は位相が違う $c(2 \times 2)$ -Oドメインの境界線であるが、図15に見るように境界線が室温で動くことから、酸素原子は表面で拡散し一つのドメインから隣のドメインへ移動していることが分かる。このように吸着酸素原子はCu(100)表面を拡散でき、また $c(2 \times 2)$ -Oの吸着構造を作るにも関わらず、集まって大きな $c(2 \times 2)$ -Oドメインに成長することを避けるために位相の違う $c(2 \times 2)$ -Oドメインを作っていることになる。即ち、Cu(100)表面で大きな $c(2 \times 2)$ -Oドメインを生成するとエネルギー的に不利になることを示唆している。その原因は酸素原子の吸着に伴って生じるCu(100)表面の歪みであると考えられる。

実際、酸素の被覆率($\theta_o = 0.5$ MLが最大被覆率)が約0.3 MLに達するまでは位相の違う小さな $c(2 \times 2)$ -Oドメインをで酸素の吸着量の増加をカバーできるが、被覆率が0.3 ML以上になると酸素は位相境界線にも吸着せざるをえなくなるので、隣接ドメインは位相を揃えて合体し大きなサイズの $c(2 \times 2)$ -Oドメインになる。図16(a)は合体して大きな $c(2 \times 2)$ -Oドメインが形成される様子を示したSTM像である。

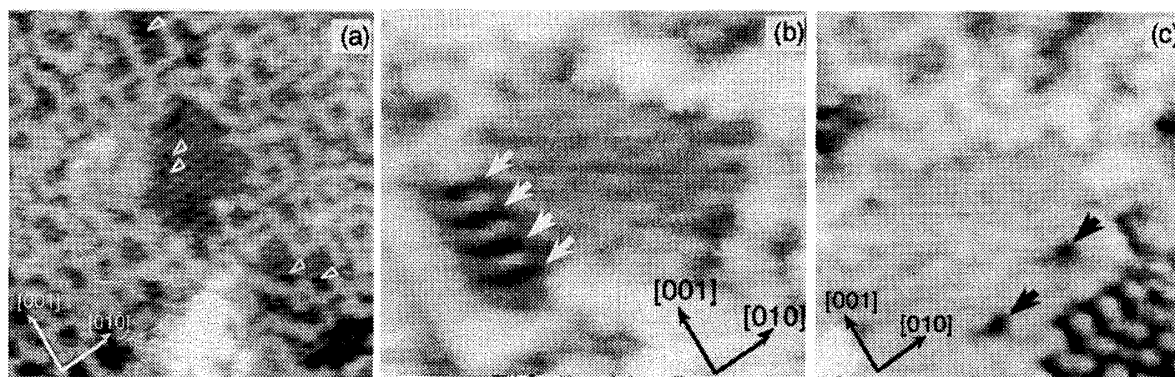


図16 (a) 小さな $c(2 \times 2)$ -Oドメインが合体し大きな $c(2 \times 2)$ -Oドメインが形成される($\theta_o \geq 0.3$ ML)。
(b) 大きな $c(2 \times 2)$ -Oドメインでは基盤からCu原子が抜ける。
(c) Cu原子が規則的に抜けて $(2/\sqrt{2} \times 2/\sqrt{2})$ -R45構造が形成されはじめる。

もし、Cu(100)上の吸着酸素が小さな $c(2 \times 2)$ -Oドメインで分散する原因が吸着による基盤の歪みであるとする、大きな $c(2 \times 2)$ -Oドメインが形成されると、そこには局所的に大きな歪みが生じることになる。実際、大きな $c(2 \times 2)$ -Oドメインが生成すると、そこでは歪みを解消するために基盤からCu原子が一個ずつ抜けていく。図16(b)は実際にCu原子が抜け出す様子を示すSTM像の一つである。

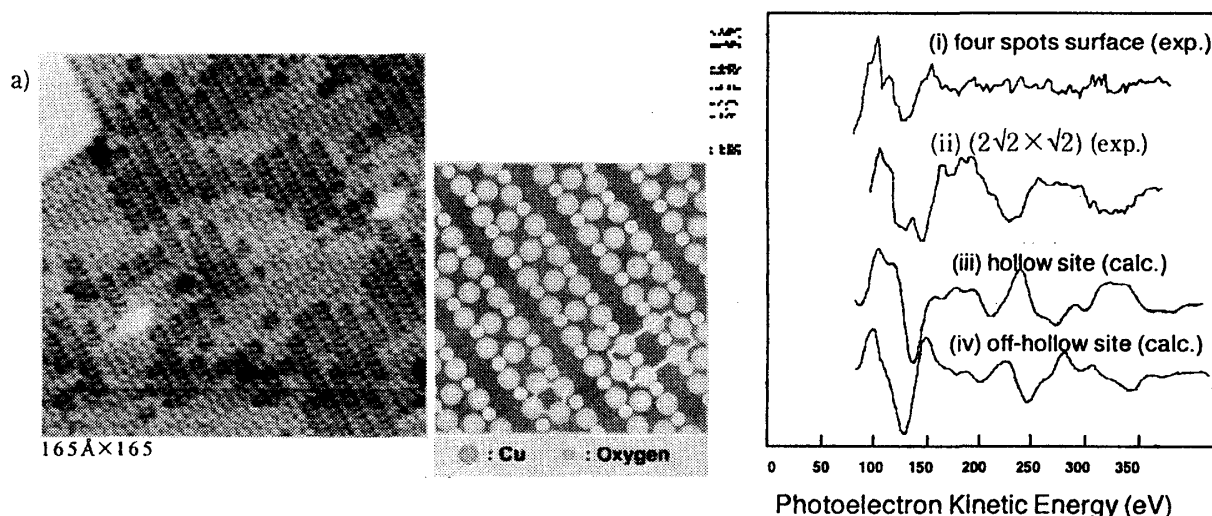


図17 (a) $(2/\sqrt{2} \times 2/\sqrt{2})$ -R45表面のSTM像と(b) そのモデル構造、(c) O/Cu(100)表面の光電子回折スペクル

更に酸素の吸着量が増えると $c(2 \times 2)$ -Oドメインから抜けるCu原子の数も増えて最終的には図16(c)に見るような規則的にCu原子が抜けた $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45$ 構造の表面が形成されはじめ、酸素の被覆率が0.5 MLで $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45$ 構造の表面が完成する。図17 (a) (b) は完成された $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45$ 表面のSTM像とそのモデル構造である。このように、酸素の吸着に伴って起きるCu(100)表面の変化のプロセスがアトムレベルではっきり分かると、酸素に触れた際に起きるCu(100)表面の変化は典型的な「Adsorption Induced Reconstruction」であり複雑ではあるが吸着の概念で理解できる現象であり、次に述べるCu(110)表面が酸素に触れた場合に起きる「Chemical Reconstruction」とは本質的に異なる。Chemical Reconstructionにはいる前にSTM以外の手法でCu(100)表面に吸着した吸着酸素がfour-fold hollow サイトに存在するか否かを“photoelectron diffraction”で調べた研究について少し触れておく必要がある。Cu(100)表面に吸着した酸素がfour spots のLEED像を与え $c(2 \times 2)$ -OのLEED像を与えないのは酸素原子がfour-fold hollow サイトに吸着しないためではないかとの推測から、four spots 及び $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45$ のLEED像を与えるCu(100)表面について酸素の光電子回折スペクトルの測定が行われた(18)。図17(c)に示すようにこの二つの表面は全く異なる回折スペクトルを与える。 $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45$ 表面は図17(c)-(ii)に示すようなスペクトルをあたえるがfour spots 表面は図17(c)-(i)に示すようにスペクトルの回折構造が消えている。シュミレーションによるとfour-fold hollow サイトに酸素原子が吸着したCu(100)表面からの回折スペクトルは図17(c)-(iii)のようなスペクトルになることから、吸着酸素原子の相当部分がoff-hollow サイトに吸着し図17(c)-(iv)のシュミレーションスペクトルを与えるために両スペクトルは相殺し合って回折構造が消えたと推測された。STMの実験からこの推測が誤りであることは明かである(17)。即ち、酸素の被覆率の低いfour spots の表面を作る場合、four spots のLEEDスポットは非常に弱いのでSTMでモニターしながら作らないかぎり $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45$ 構造が共存する図16(c)のような表面になる。従って、適当に作ったfour spots 表面の光電子回折スペクトルを測定したすると図17(c)-{(iii) + (ii)}のようなスペクトルになると推論できる。(iii) と(ii)のスペクトルを比較してみると位相が逆転しており合成スペクトルでは構造が消えて図17(c)-(i)に示すようなスペクトルになる。即ち、吸着酸素の殆どはfour-fold hollow サイトに吸着しナノメーターサイズの $c(2 \times 2)$ -O と $\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45$ 構造を形成していても回折スペクトルからは誤った結論が導かれたことになる。Cu(100)表面の複雑な変化は酸素原子の吸着によって格子が歪むことが原因であるとした。Ni(100)表面に析出する炭素原子も表面のNi原子は押し広げるので、歪みを解消するためのReconstruction が起きる。

II) C/Ni(100)

Ni(100)表面に析出した炭素原子については金属表面の炭素がガソリン等に代表される炭化水素生成の触媒反応の中間体としての興味から表面研究の初期から多くの研究が行われてきた。その結果、Ni(100)表面に析出する炭素にカーバイドとグラファイトの二つの状態があることが示され、それぞれについて詳しい研究が行われてきた。ここでは表面での金属カーバイドの生成を取り上げてみる。

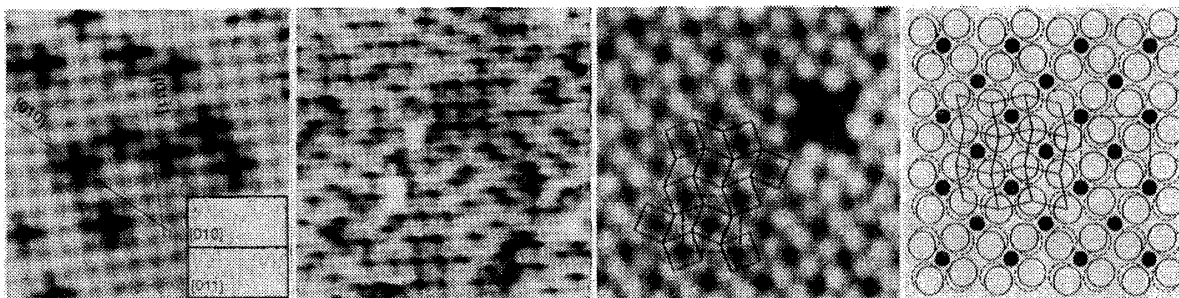


図18 Cの析出による歪みが $p(2 \times 2)$ -Cのドメイン境界線密度を高くし炭素の被覆率が0.2以上になると歪みを緩和するための回転を誘起する。

Ni単結晶を加熱すると溶解していた炭素原子が表面に析出する。炭素は析出温度により金属カーバイドに近い状態とグラファイト類似構造のいずれかの状態で表面に存在する。金属表面に生成するカーバイド状炭素 $\text{Ni}(\text{Ni}_4\text{C})$ は反応性が高く CO と H_2 から炭化水素が生成する触媒反応の中間体と考えられている。実際、Ni表面に生成するカーバイド状炭素は水素(H_2)と反応しメタン(CH_4)を生成する。そこで、Ni(100)表面に析出し $\text{p}4\text{g}(2\times 2)$ のLEED像を与えるカーバイド状炭素の析出の初期段階をSTMでみると(19)、炭素原子がNi(100)表面に析出しNi-C結合を作るとNi格子を広げ歪みを生ずる。歪みが一箇所に集中しないように炭素原子は分散して析出し、炭素の量が増すと小さな $\text{p}(2\times 2)\text{-C}$ のドメインが無秩序に集まった表面になる。被覆率が0.2を越えると歪みを緩和するために Ni_4C 分子が回転した秩序相である $\text{p}4\text{g}(2\times 2)$ 構造に転移する。 Ni_4C 分子の回転は酸素の吸着によるCu(100)表面の歪みを緩和するためにCu原子のmissingで現象に対応する。ここで主役を演じるのは Ni_4C であるが同じ化合物がNi(110)やNi(111)表面でも生成し配列する(20)。 Ni_4C の配列構造は結晶面によるのでLEED像は結晶面で全く異なる。しかし、図19に見るように析出したカーバイド分解温度は各結晶面で完全に同じである。このことは何れの表面でも同一の物質 Ni_4C が生成していることが示唆される。従ってNi単結晶表面の CH_4 の生成に対する触媒活性は中間体が同一化合物であるので結晶面によらない。

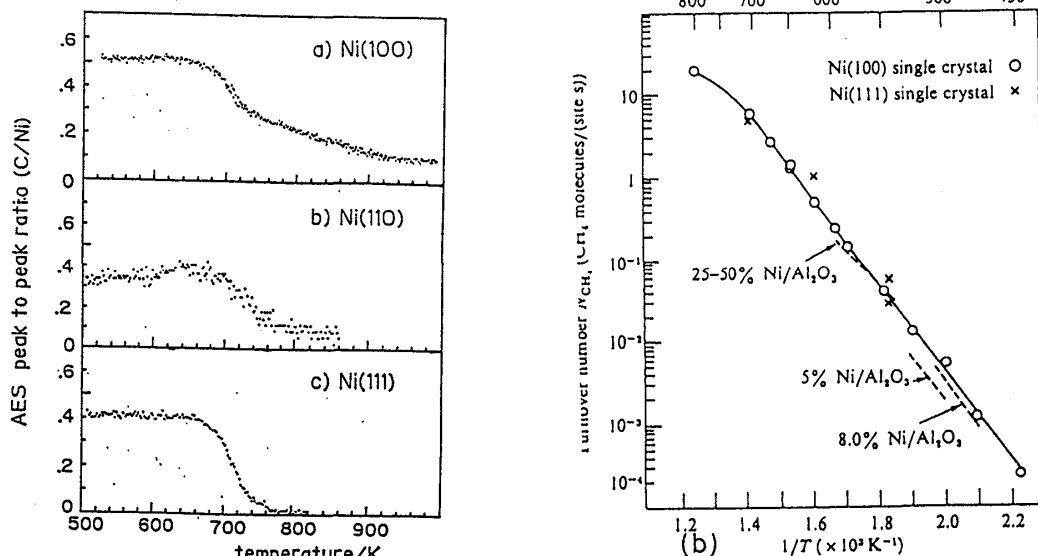


図19 (a) Ni(100), Ni(110), Ni(111)表面に析出したカーバイドの分解。(b) 各種Ni触媒のメタン生成活性

iii) $(-\text{Cu-O-})/\text{Cu}(110)$, $(-\text{Ag-O-})/\text{Ag}(110)$, $(-\text{Cu-O-})/\text{Ag}(110)$, $(\text{Cu})_2/\text{Ag}(110)$

Cu(110)やAg(110)表面を O_2 に触れさせると表面のステップ等から金属原子が抜けてテラス上[001]方向に $(-\text{Cu-O-})$ あるいは $(-\text{Ag-O-})$ の一次元擬似化合物が速い速度で成長する。これらの一次元擬似化合物の配列は金属によって特徴的であり、Cu(110)表面上の $(-\text{Cu-O-})$ 鎖は $[\bar{1}10]$ 方向に集まって (2×1) 構造になるのに対し、Ag(110)表面上の $(-\text{Ag-O-})$ 鎖は出来るだけ互いに離れて分散する。即ち、前者では引力的相互作用が働き後者では斥力的な相互作用が働くように見える。その結果、Cu(110)表面で被覆率が小さいと (2×1) のドメイン巾が狭いのでLEED像はストリーク状の $\text{p}(2\times 1)$ となるが被覆率が高くなるとシャープな $\text{p}(2\times 1)$ スポットになる。これに対し、Ag(110)表面では $\text{p}(n\times 1)$ 構造となり被覆率に従って $n=7\sim 2$ まで変化する。このような現象は $(-\text{Ag-O-})$ 鎖や $(-\text{Cu-O-})$ 鎖の「擬似化合物」の表面に於ける自己秩序化として理解できる。既に述べたように、擬似化合物は表面との相互作用によって一定の構造を保っている物質である。被覆率の小さいところで $(-\text{Cu-O-})$ 鎖や $(-\text{Ag-O-})$ 鎖がテラス上に成長する現象はこのような擬似化合物の概念

覆率の小さいところで(-Cu-O-)鎖や(-Ag-O-)鎖がテラス上に成長する現象はこのような疑似化合物の概念の導入によって初めて理解できる。疑似化合物の密度が高くなると疑似化合物間の相互作用(反発的か引力的か)、基盤との相互作用及び基盤に生じる歪み等を含めた全エネルギーが低くなるように配列するのでその配列構造は金属によって異なる。このような観点からAg(110)上の(-Ag-O-)鎖の $p(nx1)$ 構造の変化を見ると $p(3x1)$ までと $p(3x1)$ から $p(2x1)$ の変化は異なる現象に見える。即ち、図11(c)に見るように $p(3x1)$ から $p(2x1)$ への変化は途中に $(3x1)$ と $(2x1)$ が交互に並んだ $(5x1)$ 像を通る。何故このような配列構造を経るのかは興味深い問題である。第一原理からの計算では(-Ag-O-)鎖がAg(110)表面に $(2x1)$ 配列するとその下の格子が大きく歪むことが示唆された(20)。この計算結果を正しいとすると、大きな歪みを誘起する $p(2x1)$ 構造のドメインを出来るだけ小さくし分散させる配列が $(5x1)$ 構造であると理解できる。即ち、 $(2x1)$ 配列が位相をずらして配列し境界線の密度を最大にした構造が $(5x1)$ であり、歪みを最大限に分散させた構造と言える。この現象は先に述べたCu(110)表面に酸素原子が $c(2x2)$ 構造で吸着する場合に歪みを避けて小さなドメインを作って分散する現象に良く似ている。

(-Cu-O-)鎖や(-Ag-O-)鎖を表面と特定の相互作用によって安定化した疑似化合物であると考え、次に「(-Cu-O-)鎖はCu(110)表面以外の表面では存在できないのだろうか?」という興味深い疑問が生じる。

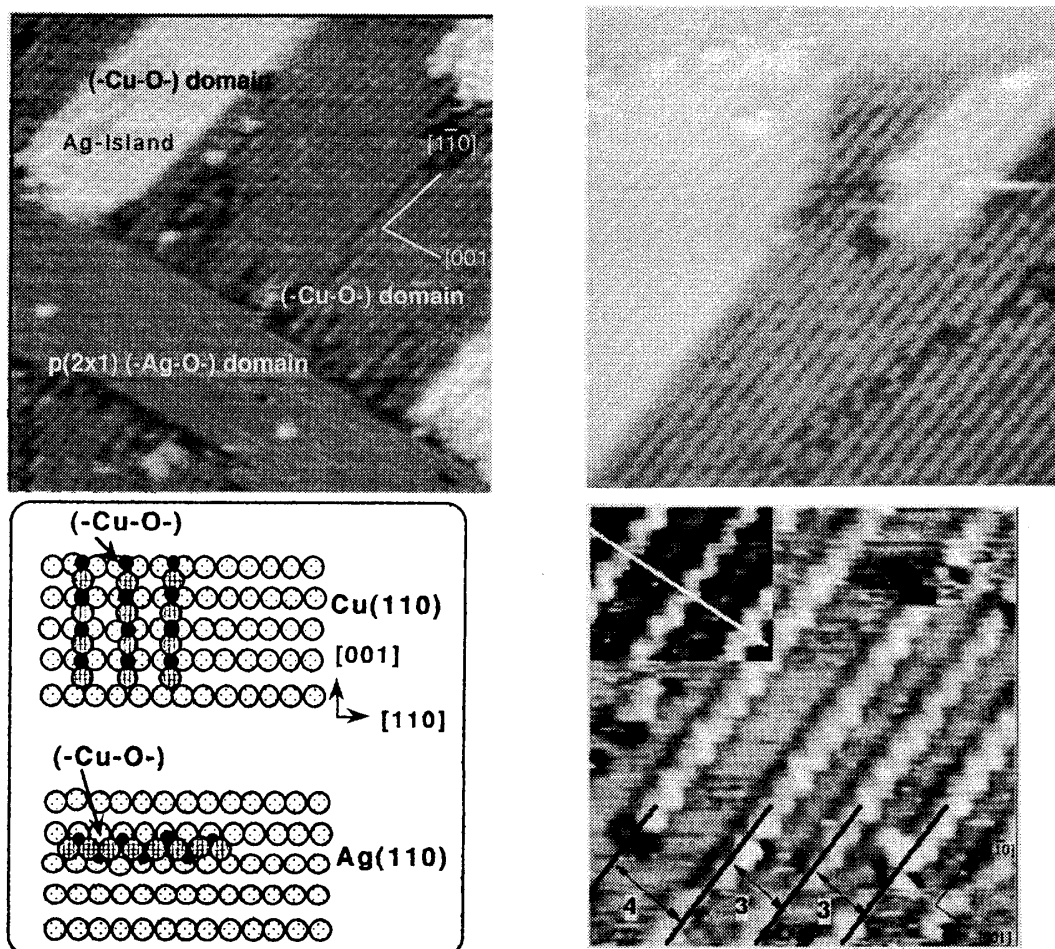
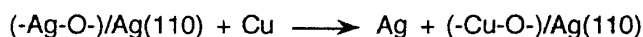


図20 Ag(110)表面で合成される(-Cu-O-)鎖とその合成反応を示すSTM像。Ag(110)表面で $[1\bar{1}0]$ 方向に成長した(-Cu-O-)鎖はジグザグ構造を取り $p2mg(2x2)$ 構造になる。

そこで(-Cu-O-)鎖をAg(110)表面に作る実験が行われた。まず、Ag(110)表面に(-Ag-O-)鎖を $p(2 \times 1)$ 構造に配列させておく。そこへCu原子を蒸着させると、図20に見るように(-Ag-O-)鎖と直交する $[1\bar{1}0]$ 方向に(-Cu-O-)鎖が成長する(21)。即ち、化学反応式に従って(-Ag-O-)鎖とCu原子が反応し(-Cu-O-)鎖が生成し放出されたAg原子はテラス上1原子高さの生成することが分かった。STM像からエピタクシャル成長したAgの島も(-Cu-O-)鎖で覆われていることから、この化学反応は完全な量論反応として進行していることが分かる。



この結果は一般に言われている機構、即ちテラスに拡散したCu原子とO原子が $p(2 \times 1)$ に配列するのではなく、ステップ等で中間体(CuO)*が生成しテラス上を拡散し擬似化合物である(-Cu-O-)鎖が成長することを示唆している。Ag(110)上に生成した(-Cu-O-)鎖は当然のことながらCu(110)上の(-Cu-O-)鎖とは電子状態も異なり物性や反応性も異なる新規物質であると期待される。Ag(110)上の(-Cu-O-)鎖のHREELSを測定すると図21(c)に示すように(-Cu-O-)の振動は(-Ag-O-)より低波数にシフトしており(-Ag-O-)よりも不安定であることを予想させる。実際、Ag(110)上の(-Cu-O-)は500 K以下の温度で分解する。(-Cu-O-)鎖が (1×3) 構造に並んだAg(110)表面を500 Kで数十秒間加熱した際の分解の初期過程を示すSTM像が図21(a)である。このSTM像から(-Cu-O-)鎖の分解反応は $[1\bar{1}0]$ 軸に沿って一次元的に進行し原子レベルで均一な $(\text{Cu})_6$ -クラスター(b)を生成することが分かる。しかも分解反応は (1×3) 構造の位相境界線に添って優先的に進行する。反応は可逆で $(\text{Cu})_6$ は O_2 と反応し元の(-Cu-O-)鎖に戻る。化学式で表すと $(-\text{Cu-O-})$

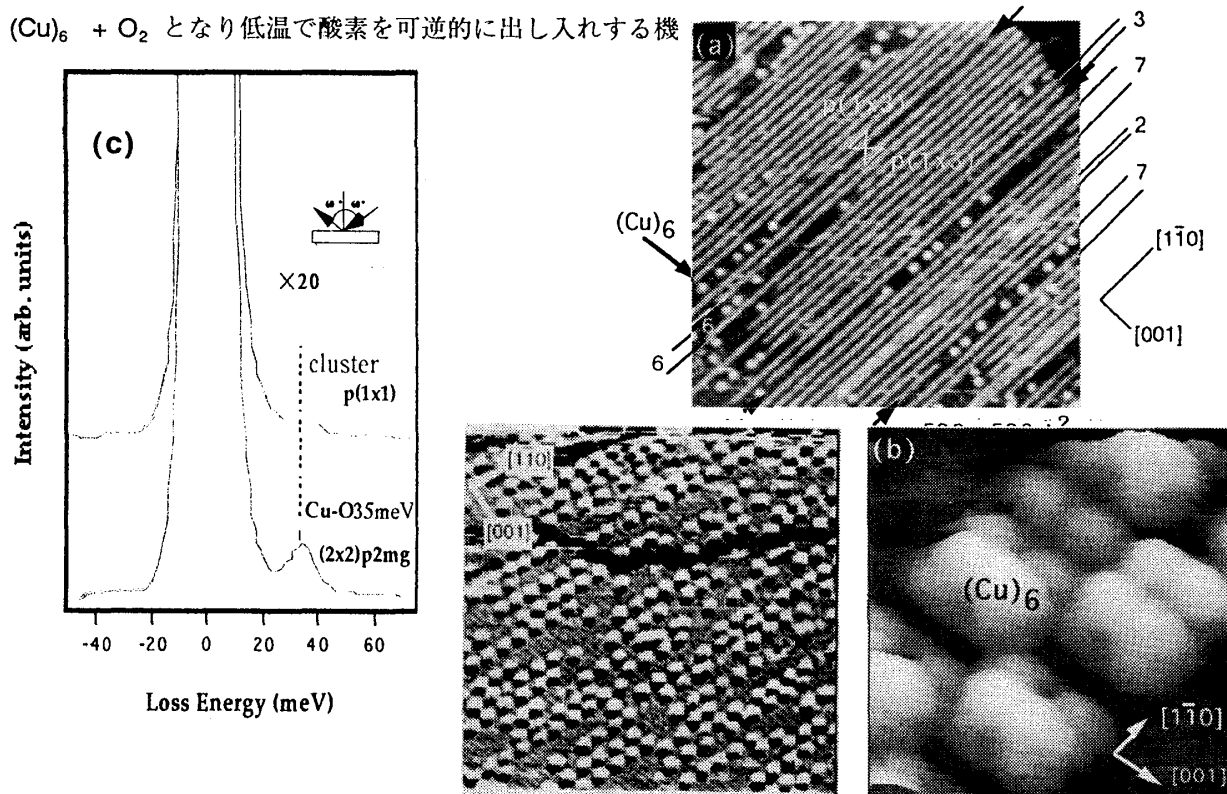


図21 (a) Ag(110)上に (1×3) 構造に配列した(-Cu-O-)鎖の熱分解反応は位相境界線に沿って起きやすい。

(b) $(\text{Cu})_6$ クラスターの原子像。

(c) $(-\text{Ag-O-})/\text{Ag}(110)$ 及び $(-\text{Cu-O-})/\text{Ag}(110)$ 表面の高分解能EELSスペクトル。

iv) O/Cu(100)及びN/Cu(100)表面での金属原子のエピタクシャル成長

エピタクシャル成長の機構は表面及び界面エネルギーに支配されるとして、**1)** フォルマーエーバー型、**2)** フランク・ファン・デル・メルヴェ型、**3)** ストランスキー・クラスタノフ型の3つの機構に分類しこれまで議論されてきた。表面に吸着分子や吸着原子が存在していると表面及び界面エネルギーだけ考えたマクロな概念では不十分で、表面における「成長の機構」を原子レベルで理解することが重要である。図22に示すようにCu(100)表面に酸素が吸着すると被覆率が0.3 ML 以下ではナノメータサイズの $c(2 \times 2)$ -Oドメインが無秩序に集まった表面**(a)** が形成され、酸素の被覆率が0.5 MLではCu原子が規則的にmissingした $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45$ 構造の表面**(b)** が完成する。一方、NをCu(100)表面に吸着させると約 $50 \times 50 \text{ \AA}^2$ の大きさの $c(2 \times 2)$ -Nのパッチが規則的に並んだス・パ・グリッド模様の表面**(c)** が得られる。**(a)**、**(b)**、**(c)**の三種類のCu(100)表面上にNi原子を蒸着すると形状の全く異なるNiアイランド**(d)**、**(e)**、**(f)** が形成される。

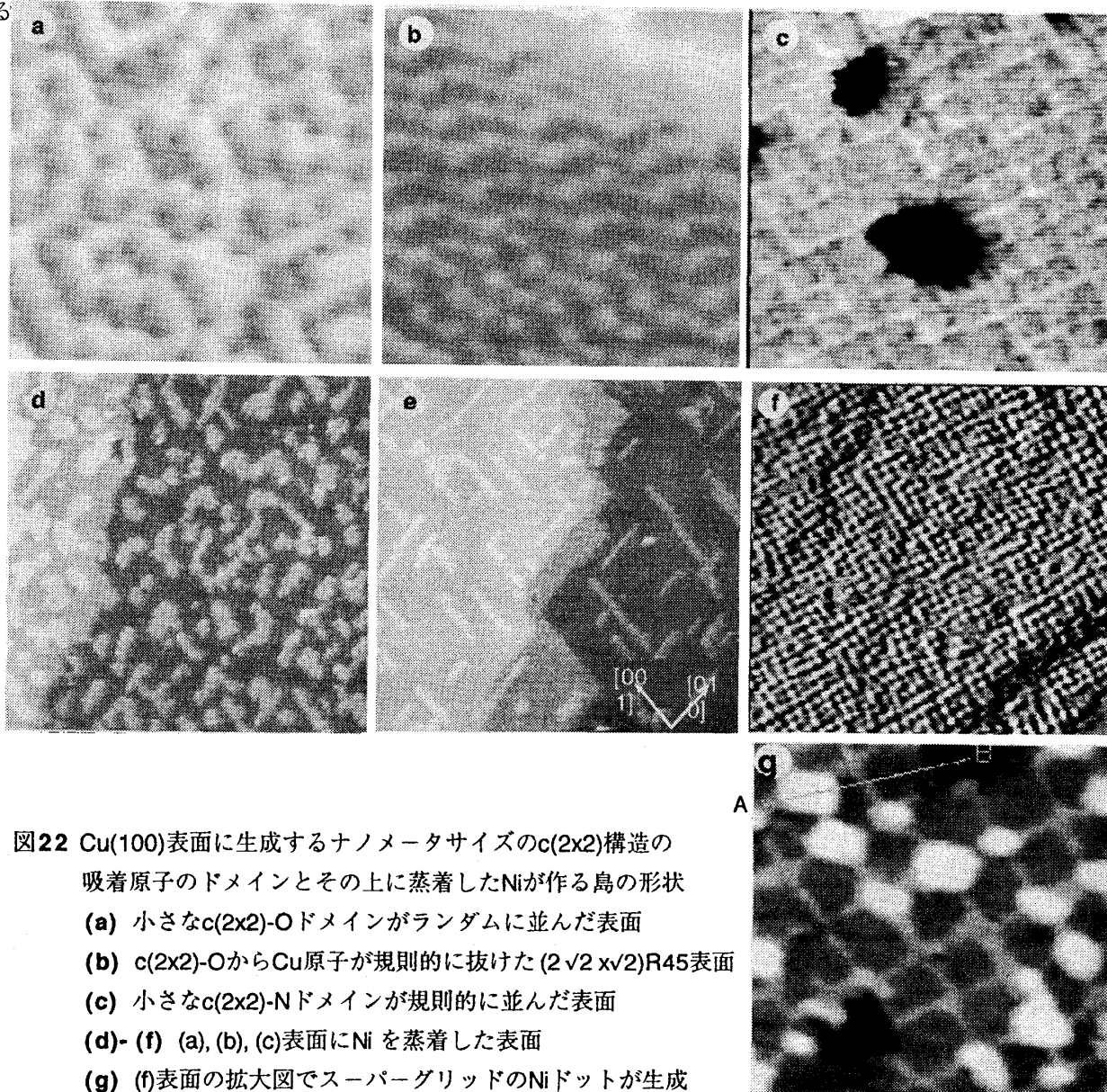


図22 Cu(100)表面に生成するナノメータサイズの $c(2 \times 2)$ 構造の吸着原子のドメインとその上に蒸着したNiが作る島の形状
(a) 小さな $c(2 \times 2)$ -Oドメインがランダムに並んだ表面
(b) $c(2 \times 2)$ -OからCu原子が規則的に抜けた $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45$ 表面
(c) 小さな $c(2 \times 2)$ -Nドメインが規則的に並んだ表面
(d)-(f) **(a)**、**(b)**、**(c)**表面にNiを蒸着した表面
(g) **(f)**表面の拡大図でス・パ・グリッドのNiドットが生成

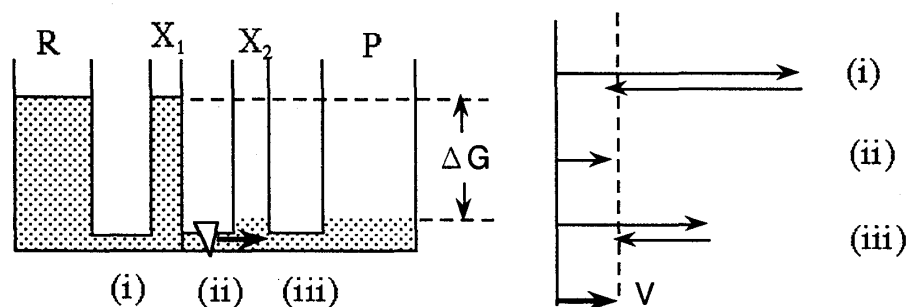
ナノサイズの $c(2 \times 2)$ -Oで覆われたCu(100)表面(a)にNiを蒸着するとNiは単原子層のアイランドを形成する。このときCu(100)上に吸着していた酸素原子は新しく生成した単原子層のNiアイランド上に $c(2 \times 2)$ -Oの吸着構造を作って移る。この場合、Niの島は特定の方向に成長することがなく図22(d)に見るような形状となる。吸着酸素はNiの単原子層成長を制御するサーファクタントの役割をしているが、スタート時点でのCu(100)表面の酸素の被覆率は0.3であるのに対しNi上の酸素密度は $c(2 \times 2)$ -O構造で $\theta_o = 0.5$ であるため、Niの面積が増えるとCu(100)上の酸素原子は殆どNiの島に移りCu(100)表面は (1×1) の清浄表面になる。これに対し $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45$ -O構造のCu(100)表面(b)にNiを蒸着すると、Ni原子は先ず $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45$ -O表面のCu原子の抜けたところに入り、そこを中心に数原子巾で成長し図22(e)に見るNi線が生成する[23]。

これに対し、N-原子が $c(2 \times 2)$ -Nのパッチを作って規則的に並んだ図22(c)の表面にNiを蒸着すると清浄な表面から成るスーパーグリッドの交点にNiのアイランドが成長する。この場合N-原子は表面を移動しないのでサーファクタントとしての機能をせず、従って生成する5 nmのNiアイランドは数原子層となる。

3 表面を反応場とする化学反応

次に表面で進行する反応のdriving forceが表面にどのような影響を与えるかを考えて見よう。

殆どの化学反応は複数の素反応が逐次的に進行することで完結する。素反応の速度定数はそれぞれ独立に異なる値を持つが、定常状態においては速度(V)は各素反応の正方向と逆方向の速度の差が等しくなり、 $V = v_i(v_i - v_{-i})$ で表される。ここで v_i は化学量数であり、反応を完結するのに素反応(i)が何回繰り返さなければならないかを示す整数である。具体的に $R \rightarrow P$ の反応が、 $R \rightarrow X_1$, $X_1 \rightarrow X_2$, $X_2 \rightarrow P$ の各素反応から成り立っている場合を考えてみよう。簡単のため $v_i = 1$ とし、素反応の中で最も遅い素反応を律速素反応と呼ぶ。

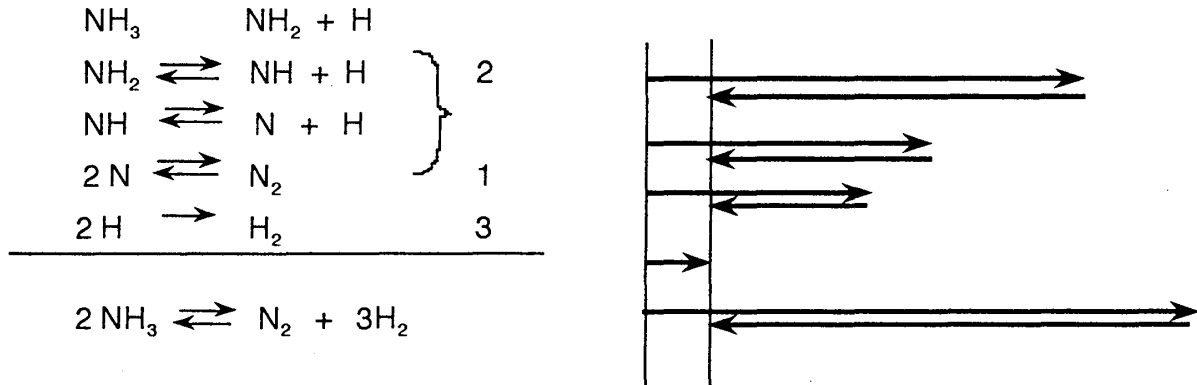


反応が定常的に進行している系ではPとRに自由エネルギー差(ΔG)がある。この様子をイラスト的に示すと図のようになる。即ち、反応のdriving force(ΔG)の殆どは律速素反応に集中するので、反応中の固体表面は場合によって極めて大きな仮想圧力の気体と平衡にある様な表面状態になる。

例えば、水溶液中で電極表面で起きる水素発生反応、 $H^+ + e \rightleftharpoons 1/2 H_2$, を考えてみると、平衡電位を与える式 $\varphi_{eq} = -[RT/2F] \ln[P_{H_2}]/(a_{H^+})^2 = -0.0296V \log[P_{H_2}]/(a_{H^+})^2$ から、電極電位を $-1V$ にしたときに平衡を維持できる水素圧力は P_{H_2} の 6×10^{39} 倍になる。このことは、 $H^+ + e \rightleftharpoons H$ に続く $2H \rightarrow H_2$ の素反応が遅いと表面は 6×10^{39} 倍高い水素圧と平衡にある状態になることを意味する。

表面で化学反応が進行する場合にも同様のことが起こる。金属の表面で進行するアンモニア(NH_3)の分解反応ではN原子の再結合脱離が律速素反応であることが分かっている。従って反応が定常状態で進行し

想圧を P_N^* と吸着平衡にある表面に近いことになる。即ち、分解反応のdriving force (ΔG) に相当する仮想圧 (P_N^*)で表面にN-原子を押し込むことになる。その結果、反応中の金属の表面は容易に窒化される。ちなみに $P_{\text{NH}_3}=50 \text{ Torr}$, $P_{\text{H}_2}=1 \text{ Torr}$, 673 K での P_N^* を計算すると 10^9 気圧になる。



実際、Pd(100)やNi(100)表面のように N_2 分子を解離吸着しない金属表面でアンモニアの分解反応を行うと、表面に於ける反応の中間体としてのN-原子は仮想圧 P_N^* と平衡ある吸着状態となり $c(2 \times 2)$ -N構造の表面が形成される。このようにして得た $c(2 \times 2)$ -N表面を H_2 に触れさせるとN原子が水素化されNHが生成する[24]。図23にPd(100)表面に濃縮されたNのLEED像とその昇温脱離及び H_2 中での昇温反応、Pt-Rh(100)合金表面に濃縮したN原子の水素化の動的過程をHREELSで測定したスペクトルを示す[25]。Nの水素化で生成する吸着種はNHである。これに対し NH_3 の吸着実験では NH_2 が主吸着種として検出され(26)、Nの水素化でのNHの生成と異なる。このことは、水素化速度は $\text{N} + \text{H} \rightarrow \text{NH}$ に比べ $\text{NH} + \text{H} \rightarrow \text{NH}_2$ は遅いと言える。

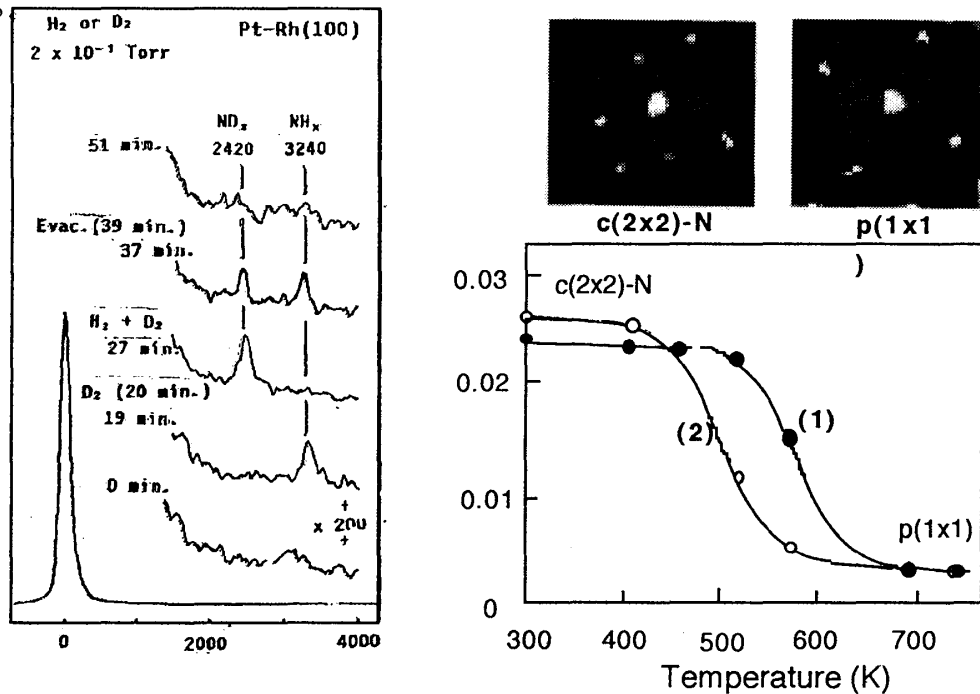


図23 [a] Pt-Rh(100)表面での吸着Nの水素化反応中間体のダイナミックス
 (b) Pd(100)表面に濃縮されたが形成する $c(2 \times 2)$ -Nとその水素化反応の動的変化

これまでの触媒反応の速度的記述はH, N, NH, NH₂等の吸着種が触媒表面を拡散し反応するとのしている。しかし、反応中の表面の状況はそれ程単純でないことはこれまでのことから想像できるであろう。即ち、反応条件下での触媒表面に存在するのは必ずしも吸着原子や吸着分子だけではない。このことを示唆する具体的な例の一つを示す。NとOが吸着したAg(110)表面をSTMで見ると図25(a)に示したようにp(2x1)-Oの領域とp(2x3)-Nの領域に分離したドメインを作る。この表面を超高真空中で昇温すると図25(b)に見るようにN₂が脱離する温度(520 K)で多量のNO分子が脱離する。STM像を見るかぎり表面にはp(2x1)-Oの領域とp(2x3)-Nの領域が存在するだけでNOの生成を示す証拠はない。O₂が脱離する温度は600 Kであることを考えると吸着N原子と吸着O原子が表面を拡散しN+O → NO反応すると考える従来の反応機構では記述できない。即ち、擬似化合物(Ag₄N)が分解しテラスにN-原子が放出され、N+N → N₂, N + (-Ag-O-) → NO反応が起きることを示している(30)。実際、脱離するNO分子の空間分布を測定すると、表面に垂直な成分と17度傾いて放出される成分があり反応の対象となる酸素は(-Ag-O-)の端と中側の2種類あることが分かる(31)。即ち、(-Ag-O-)は分解温度(600 K)より低い520 Kではテラス上にO-原子を放出しないのでO₂は脱離してこないが、N-原子の反応の対象となるのでNO分子が生成する。ここでも吸着だけではなく擬似化合物の存在とその分解反応、(Ag₄N) → N 及び (-Ag-O-) → O、によるテラス上へのNとOの供給を考えないと現象の説明は難しい。

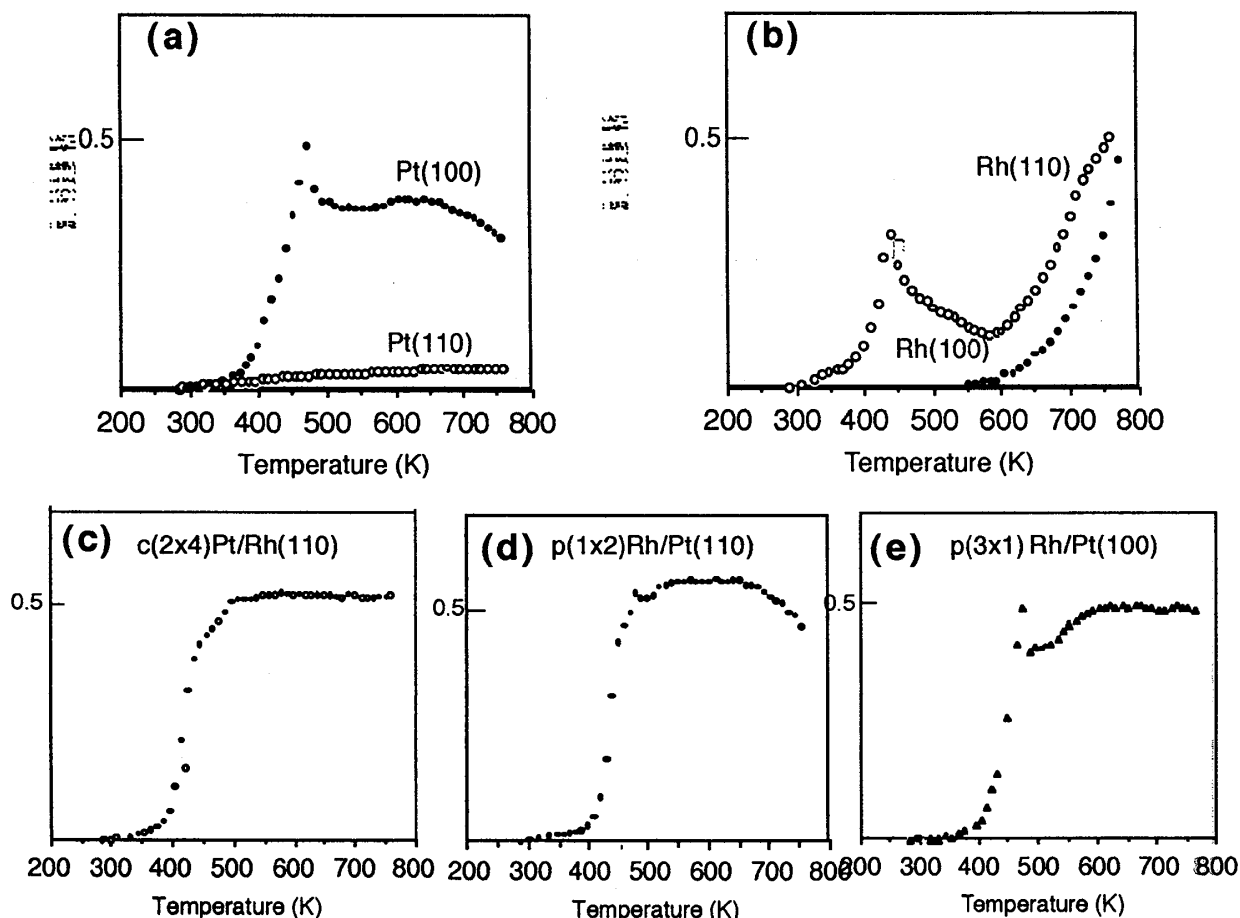


図24 NO + H₂ → N₂ + H₂O 反応に対する活性。(a) Pt(100), Pt(110), (b) Rh(100), Rh(110), (c) Pt/Rh(110), (d) Rh/Pt(110), (e) Rh/Pt(100)

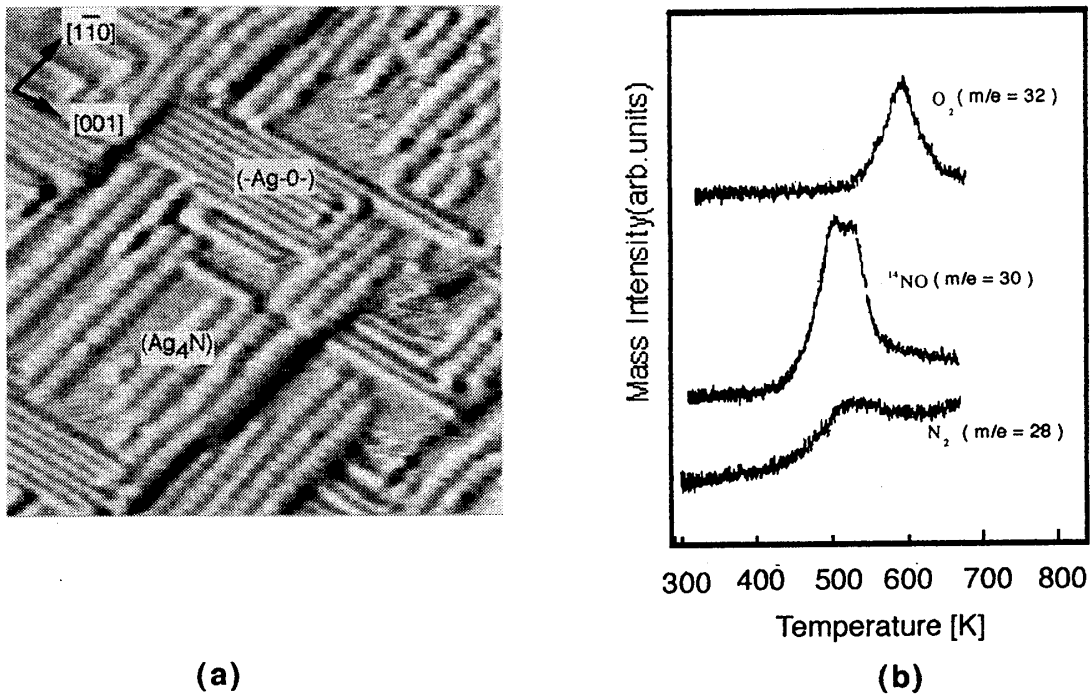


図25 (a) Ag(110)表面に吸着したNとOは $p(2 \times 3)$ -Nと $p(2 \times 1)$ -Oドメインを形成する。
(b) 昇温脱離で N_2 と同じ温度でNOが脱離する。

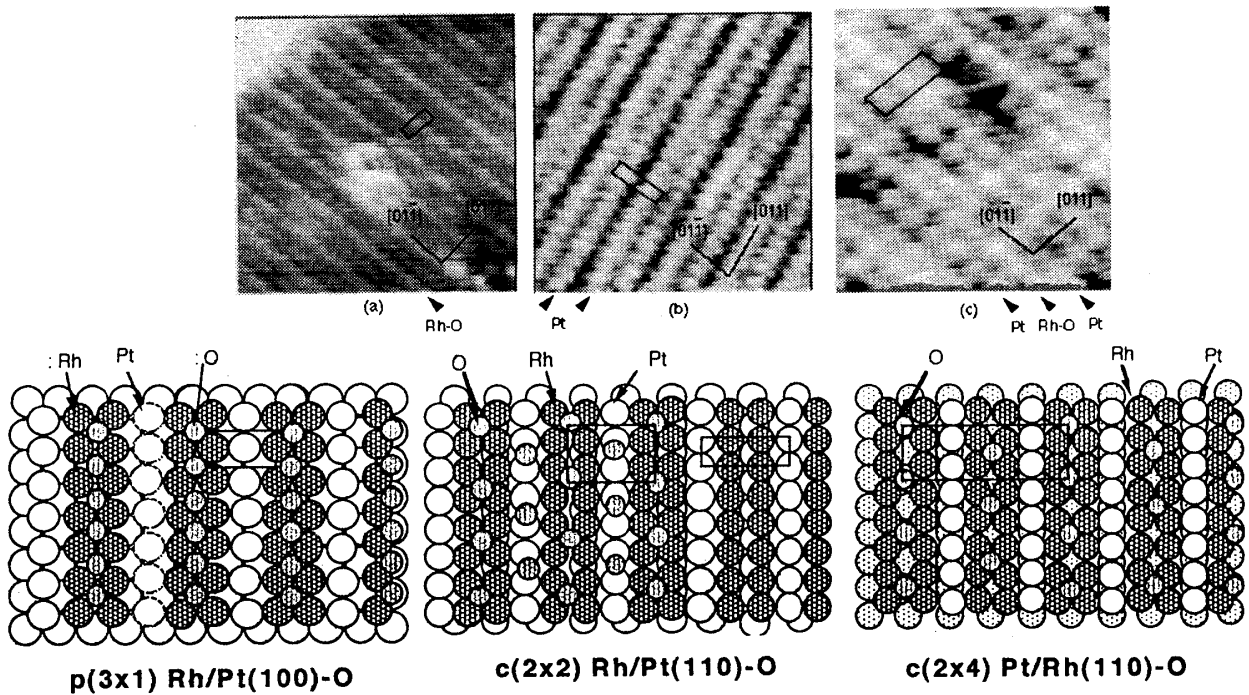


図26 活性化された $p(3 \times 1)$ Pt-Rh(100)表面の STM像と活性化されたバイメタル表面の構造モデル

どのような表面でも吸着や反応等の速度的現象においては律速素過程によって表面の状況は我々が想像する以上に変わることには注意する必要がある。このことは酸素に触れたCu(100)表面に(-Cu-O-)鎖が成長するプロセスについても言える。低温にして清浄なCu(100)のテラス上にCu原子を検出したからといってテラス上でCu原子とO原子が直接反応し(-Cu-O-)鎖を生成していることにはならない。触媒反応や化学反応が固体表面で進行する場合はこれらの点を考えて議論されなければならない。このことを端的に示す具体例としてPt-Rhの触媒作用について述べる。NO_xの還元除去触媒として開発されたこの触媒の優れた機能の本質は単結晶を用いた基礎的な研究によって始めて明かになった(27)。即ち、Pt(100), Pt(110), Rh(100), Rh(110)の触媒作用、Pt/Rh(100), Pt/Rh(110), Rh/Pt(100), Rh/Pt(110)のバイメタル表面の触媒作用、さらにPt-Rh(100)合金の触媒作用を調べバイメタル表面の特異な機能が明かになった。図24に見るようにPt及びRhの触媒活性は結晶面によってそれぞれ異なる。例えば、Pt(100)表面は活性であるがPt(110)表面は殆ど不活性である。ところが、sub-monolayerのRhをPt単結晶表面にのせると何れの結晶面も同じ活性を示すようになる。さらに、その活性はPt-Rh(100)合金表面、Pt/Rh(100), Pt/Rh(110)バイメタル表面について殆ど同じであることから、反応条件下で「Chemical Reconstruction」によって共通の局所構造を持った活性表面が形成されると推論された。実際、活性化された表面をSTMで見るとこの触媒の優れた機能が理解できる。これらの結果から、優れた触媒とは反応が進行する条件下で反応ガスに触れることによってChemical Reconstructionにより活性化され触媒として高い機能を持つ表面に作り替えられることが重要であると言える。Pt-Rh(100)表面をNO₂やO₂に400 K以上の温度で触れさせるとChemical ReconstructionによりRh原子が表面に析出し活性なp(3x1)Pt-Rh(100)表面を形成する。図25はこのp(3x1)Pt-Rh(100)表面のSTM像とその表面の構造モデルである。触媒活性が結晶面によらなくなるのは同じ機能を持つ局所構造から成る表面が形成された結果である。反応を更に展開するとSTMのチップ上の金属と表面の吸着種との選択的な化学反応が可能になる。この原理を用いて特定の場所に金属原子を移送するアトムペインティング法(28)や擬似化合物の光化学反応(29)についても述べる予定である。

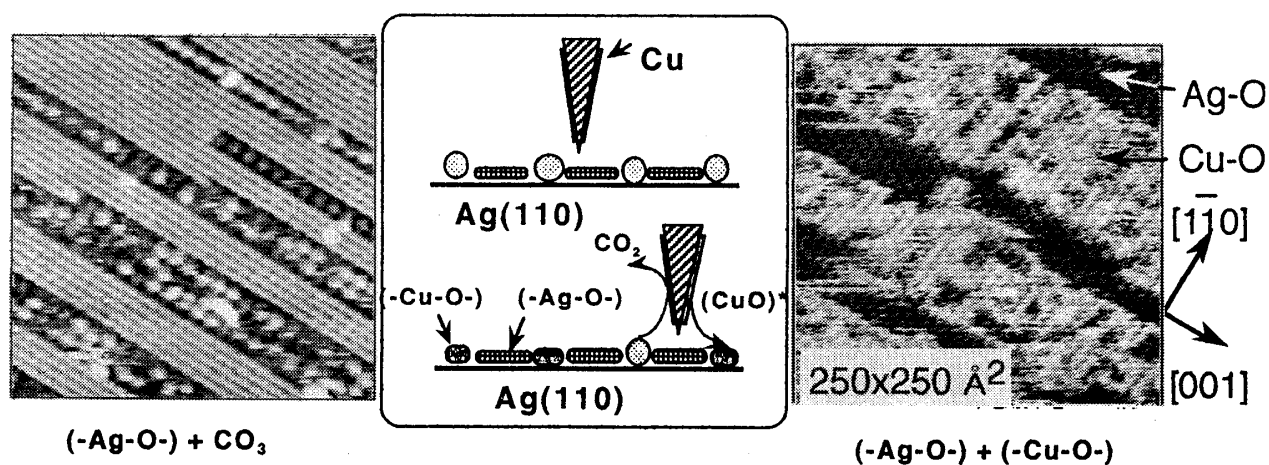


図27 表面の擬似化合物との選択的反応によるW-チップから表面へのCuの移送

引用文献

- 1) P.S. Weiss and D.M. Eigler, Phys. Rev. Lett. 71 (1993)3139
- 2) H. Ohtani, R.J. Wilson, S. Chiang, and C.M. Mate, *ibid.*, 60 (1988) 2398
- 3) T. Michely, M. Hohage, M. Bott and G. Comsa, *ibid.* 70 (1993) 3943; S.Liu, Z. Zhang, G. Comsa and H. Metiu, *ibid.* 71 (1993) 2967
- 4) Ch. Woll, S. Chiang, R.J. Wilson and P.H. Lippel, Phys. Rev. B 39 (1989) 7988
- 5) J. Schneider and D.M. Kolb, Surf. Sci. 193 (1988)579; X. Gao, A. Hamelin and M.J. Weaver, Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 618; A. Hamelin, X. Gao and M.J. Weaver, J. Electroanal. Chem. 323 (1992) 361
- 6) X. Gao and M.J. Weaver, Surf. Sci., Lett., 313 (1994) L775
- 7) X. Gao, G.J. Edens, A. Hamelin and M.J. Weaver, Surf. Sci. 296 (1993) 333
- 8) D. Lu, Y. Okawa, K. Suzuki and K. Tanaka, Surf. Sci. 325 (1995) L397
- 9) D. Lu and K. Tanaka, J. Solid State Electrochem. 1 (1997) 187; J. Phys. Chem. B 101 (1997) 4030
- 10) T. Hachiya, H. Honbo and K. Itaya, J. Electroanal. Chem. 315 (1991) 969
- 11) D. Lu and K. Tanaka, J. Electroanal. Chem. 430 (1997) 69
- 12) G. Kleinle, V. Penka, R.J. Behm, G. Ertl and W. Moritz, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 148
- 13) L. P. Nielsen, F. Besenbacher, E. Laegsgaard and I. Stensgaard, Phys. Rev. B 44 (1991) 13156
- 14) P.T. Sprunger, Y. Okawa, F. Besenbacher, I. Stensgaard and K. Tanaka, Surf. Sci., 344 (1995) 98
- 15) R.N. Lee and H.E. Fansworth, Surf. Sci., 3 (1965) 461
- 16) M. Wuttig, R. Franchy and H. Ibach, Surf. Sci. 213 (1989) 103; F. Jensen, F. Besenbacher, E. Laegsgaard and I. Stensgaard, Phys. Rev. B 42 (1990) 9206; F.M. Leibsle, Surf. Sci. 337 (1995) 51
- 17) T. Fujita, Y. Okawa, Y. Matsumoto and K. Tanaka, Phys. Rev. B 54 (1996) 2167
- 18) M.C. Asensio, M.J. Ashwin, A.L.D. Kilcoyn, D.P. Woodruff, A.W. Robinson, Th. Lindner, J.S. Somers, D.E. Ricken and A.M. Bradshaw, Surf. Sci. 236 (1990) 1
- 19) F. Besenbacher and I. Stensgaard, The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis, Ed. by D.A. King and D.P. Woodruff (1993) Eslevier Sci. Publ.
- 20) H. Hirano and K. Tanaka, J. Catal. 133 (1992) 461
- 21) Y. Matsumoto, Y. Okawa and K. Tanaka, Surf. Sci. 336 (1995) L762; *ibid.* 325 (1995) L435
- 22) Y. Matsumoto and K. Tanaka, Surf. Sci. 350 (1996) L227
- 23) K. Tanaka, Y. Matsumoto, T. Fujita and Y. Okawa, In-Situ Microscopy in Material Research, Chapter 10, Ed. by P.L. Gai (1997) Kluwer Acad Publ.
- 24) I. Matsuo, J. Nakamura, H. Hirano, T. Yamada, K. Tanaka and K. Tamaru, J. Phys. Chem. 93 (1989) 7747; T. Yamada and K. Tanaka, J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 6880
- 25) T. Yamada and K. Tanaka, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 1173
- 26) I.C. Bassignana, Wageman, J. Kupperts and G. Ertl, Surf. Sci. 175 (1986) 22
- 27) H. Hirano, T. Yamada, K. Tanaka, J. Siera and B.E. Nieuwenhuys, Surf. Sci. 222 (1989) L804; H. Tamura and K. Tanaka, Langmuir, 10 (1994) 4530; A. Sasahara, H. Tamura and K. Tanaka, Catal. Lett., 28 (1994) 161; Y. Matsumoto, Y. Okawa, T. Fujita and K. Tanaka, Surf. Sci., 355 (1996) 109
- 28) Y. Okawa and K. Tanaka, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 3371
- 29) Y. Matsumoto, Y. Okawa, K. Suzuki, K. Mukai and K. Tanaka, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 9676
- 30) Y. Matsumoto, Y. Okawa, K. Suzuki, K. Mukai and K. Tanaka, J. Am. Chem. Soc., 118 (1996) 9676
- 31) K. Moriwaki, Y. Matsumoto, M. Ikai and K. Tanaka, Chem. phys. Lett. in press.